Reaktionskinetische Untersuchungen zum Oxydationsmechanismus von Phenidon und 5,5-Dimethylphenidon

von

Wolf-Dieter Vogel

aus

Dresden

1969 № 209

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546218_0045

Reaktionskinetische Untersuchungen zum Oxydationsmechanismus von Phenidon und 5,5-Dimethylphenidon

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von

Wolf-Dieter Vogel
aus
Dresden

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Mai 1969

Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Wegener
1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. W. Jaenicke
2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H.J. Bestmann

Die vorliegende Arbeit wurde vom Januar 1964 bis Dezember 1968 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Jaenicke für die Themenstellung, für anregende Diskussionen und das herzliche Arbeitsverhältnis.

Zu Dank verpflichtet bin ich Herrn Dr. A. Haag vom Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg für die Ausführung der massenspektroskopischen Messungen und für manche fruchtbaren Gespräche.
Ebenfalls gilt mein Dank Herrn Dipl. Chem. D. Kolb vom Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule München für die Anfertigung der ESR-Spektren und für mehrere schriftliche Diskussionen.

Ganz besonders danken möchte ich meinen Mitarbeitern, Frau stud. rer. nat. G. Pauldrach und Herrn stud. rer. nat. B. Zimmer, die im Rahmen ihrer Staatsexamens-Zulassungsarbeiten [42),43)] einige Teilprobleme dieser Arbeit mit Fleiss und Interesse untersuchten und mir wertvolle Hilfe bedeuteten.

Bis zu meiner Einstellung als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle wurde diese Arbeit durch ein Stippendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Dafür sei ihr an dieser Stelle gedankt.

Inhaltsverzeichnis

A		Einleitung und Problemstellung	S. 1
B		Protolytische Gleichgewichte	4
	1.	Theoretisches	4
	2.	Experimentelle Ergebnisse	6
	3.	Diskussion	9
C		Primäroxydation mit $K_3[Fe(CN)_6]$	10
	1.	Theoretisches	10
	2.	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	16
	3.	Potentialmessungen in saurer Lösung	21
D		Weiterreaktion der Phenidon- und 5,5-Dimethylphenidon-Radikale	25
	1.	Experimentelle Ergebnisse	25
	2.	Formale Behandlung des Reaktionsmechanismus; isosbestische Punkte bei Folgereaktionen	39
	3.	Chemische Aspekte des Reaktionsmechanismus	46
E		Analytische Untersuchung der Oxydationsprodukte	54
	1.	Messungen im sichtbaren und UV-Spektralbereich	54
	2.	Versuche zur Trennung von V und P	58
	3.	Photochemische Versuche, Isolierung von P	63
	4.	Molgewichtsbestimmungen mit dem Dampfdruckosmometer	65
	5.	NMR- und ESR-Messungen, Molgewicht von V	68
	6.	IR-Untersuchungen	74
	7.	Massenspektroskopische Untersuchungen, Struktur von P	87
F		Apparatives, Präparatives und Ausführung der Messungen	95
	1.	Apparatives	95
	2.	Präparatives	100

F 3. Ausführung der Messungen S. 102

G Zusammenfassung 104

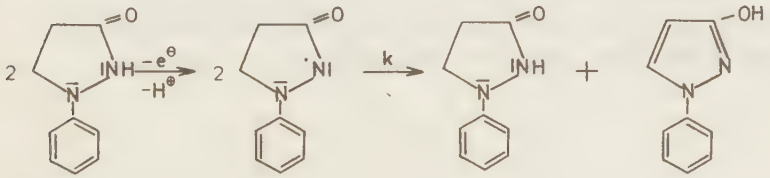
Literaturverzeichnis

A Einleitung und Problemstellung

1-Phenylpyrazolidon-(3) (Phenidon) wurde durch Kendall [1] 1951 als Entwicklersubstanz in die fotografische Technik eingeführt.

Es zeichnet sich durch besonders starke Superadditivität aus, worunter man die Erscheinung versteht, dass ein Mehrkomponentenentwickler, wie z.B. Metol/Hydrochinon oder Phenidon/Hydrochinon, eine höhere Entwicklungsgeschwindigkeit aufweist als der Summe der Entwicklungsgeschwindigkeiten der beiden Komponenten entspricht. Zur Deutung dieser Erscheinung werden zwei Mechanismen diskutiert, der "Regenerationsmechanismus" von Levenson [2] und die "Theorie der Ladungsbarriere" von James [3]. Man muss dazu Art und Reaktionsweise der bei der Oxydation auftretenden Produkte kennen. Hierbei ist es allerdings nicht möglich, in homogener Phase gewonnene Erkenntnisse ohne weiteres auf die beim Entwicklungsprozess vorliegenden Verhältnisse an der Phasengrenze AgBr fest/Entwicklerlösung zu übertragen.

Sein Oxydationsmechanismus war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, ist aber noch keineswegs geklärt.
Der Primärschritt der Oxydation des Phenidons ist ein Einelektronenschritt [4], das Primärprodukt ein intensiv orange gefärbtes Radikal mit Banden bei λ = 515 mμ, 490 mμ, 470 mμ sowie einer weiteren, intensiveren Bande im UV-Bereich bei 318 mμ, [4),5)] (eigentlich eine Doppelbande, λ = 312 mμ und 322 mμ, alle Maxima in wässriger Lösung gemessen). Der Radikalcharakter wurde durch ESR-Messungen nachgewiesen, das Radikal trägt keine elektrische Ladung [5]. Unter Disproportionierung bildet sich aus dem Radikal ein Teil des ursprünglichen Phenidons zurück [4], das Endprodukt der Oxydation ist 1-Phenyl-3-hydroxypyrazol [4),6)]:



Für k, die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung der Disproportionierung finden sich in der Literatur sehr unterschiedliche Werte, zwischen k = 170 Lit/Mol sec und k = 575 Lit/Mol sec [4),7),8),9)], sie ist unabhängig vom pH-Wert, ihre Aktivierungsenergie wurde zu ΔH_A=6,8 kcal/Mol gemessen [8)].

Neben 1-Phenyl-3-hydroxypyrazol, dem Hauptprodukt der Oxydation, werden eine Menge weiterer, meist tiefgefärbter Oxydationsprodukte beschrieben, grösstenteils ohne chemische Identifizierung, meist nur kolorimetrisch und chromatographisch nachgewiesen. Wahrscheinlich gemacht werden konnte das Auftreten von Phenylhydrazin, C_6H_5-NH-NH_2, und Benzoldiazonium-Salz, C_6H_5-$N_2^{\oplus}$ [10),11)]. Jaenicke und Hoffmann beobachteten in alkalischer Lösung kurzzeitig das Auftreten einer roten Farbe mit einer verwaschenen Bande bei ca. 600 mμ. Lee [12)] untersuchte 4,4-Dimethylphenidon und wies neben einer polymeren Verbindung unbekannter Struktur Benzol, N_2, CO_2 und Isobutyraldehyd, $(CH_3)_2$=CH-CH=O, als Hauptprodukte nach, sowie in geringer Menge Phenol, Formaldehyd, Diphenyl, Aceton und einen intensiv gelben Farbstoff. Keiler [13)] untersuchte die Oxydation in H_2SO_4 konz. und erhielt tief rot gefärbte Lösungen, in denen er die protonierte Form des vorher beschriebenen Radikals, sowie 1-Phenyl-3-Pyrazolinium-Kationen nachwies.

Unklar ist, ob die beobachteten Oxydationsprodukte alle von der Zwischenstufe des Radikals ausgehen, oder ob der Primärschritt der Oxydation selbst uneinheitlich verläuft und das Radikal nicht das alleinige Primärprodukt dieser Oxydation darstellt.

Endprodukt der Oxydation von 1-Phenyl-pyrazolidon-(3) ist überwiegend 1-Phenyl-3-hydroxypyrazol. Oxydiert man statt dessen 1-Phenyl-5,5-dimethylpyrazolidon-(3), so können keine Pyrazolderivate entstehen, da in 5-Stellung bewegliche Protonen fehlen und somit der ungesättigte 5-Ring nicht

hergestellt werden kann. Drei Fälle sind dann möglich: a) das Radikal ist stabil; b) aus dem Radikal entsteht ein weiteres Zwischenprodukt, das auch beim Phenidon auftritt, dort aber schnell weiterreagiert zum Pyrazol und daher nicht in grösserer Menge vorliegt; c) das Radikal reagiert ausschliesslich weiter über auch beim Phenidon vorkommende "Nebenreaktionen".

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist die systematische vergleichende Untersuchung der Oxydationskinetik der beiden Substanzen. Dazu wurden die verschiedenen Protonierungsgleichgewichte gemessen, der Reaktionsverlauf kinetisch verfolgt und versucht, Zwischen- und Endprodukte zu erfassen und zu identifizieren.

B Protolytische Gleichgewichte

1. Theoretisches

Eine Säure HA gibt in Lösungsmitteln entsprechender Basizität $H^{\oplus}$-Ionen an das Lösungsmittel ab und geht dabei in ihre konjugierte Base über:

$$HA \rightleftharpoons H^{\oplus}_{solv} + A^{\ominus}$$

Mit der Gesamtsäuremenge

$$S_o = [HA] + [A^{\ominus}] \qquad (1)$$

und dem Aktivitätskoeffizienten $f^{\ominus}$ gilt für die Säuredissoziationskonstante

$$K_S = \frac{a_{H^{\oplus}} (S_o - [HA]) f^{\ominus}}{[HA]} \qquad (2)$$

Das Gleichgewicht lässt sich spektroskopisch bestimmen mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes

$$E/d = \varepsilon_{HA}[HA] + \varepsilon_{A^{\ominus}} [A^{\ominus}] \qquad (3)$$

und man findet für $a_{H^{\oplus}} = K_S$ $(p_H = p_{K_S})$ mit (1) und (2)

$$E_{K_S}/d = \frac{S_o}{1 + f_K^{\ominus}} (\varepsilon_{HA} f_K^{\ominus} + \varepsilon_{A^{\ominus}}) \qquad (4)$$

Entsprechend gilt für die Bestimmung der Basendissoziationskonstanten K_B

$$HA + H^{\oplus}_{solv} \rightleftharpoons H_2A^{\oplus}$$

$$K_B = \frac{(S_o - [HA]) f^{\oplus}}{a_{H^{\oplus}} [HA]} \qquad (5)$$

und daraus $E_{K_B}/d = \frac{S_o}{1 + f_K^{\oplus}} (\varepsilon_{H_2A^{\oplus}} + \varepsilon_{HA} f_K^{\oplus})$ (6)

am Punkte $a_{H^{\oplus}} = \frac{1}{K_B}$ $(p_H = -p_{K_B})$.

Solange $f^{\ominus}$ $(f^{\oplus}) = 1$ gesetzt werden kann, entspricht E_{K_S} (E_{K_B}) der Extinktion am Halbäquivalenzpunkt der $E(p_H)$-Kurve:

$$E_{1/2}/d = \frac{S_o}{2} (\varepsilon_{HA} + \varepsilon_{A^{\ominus}(H_2A^{\oplus})}) \qquad (7)$$

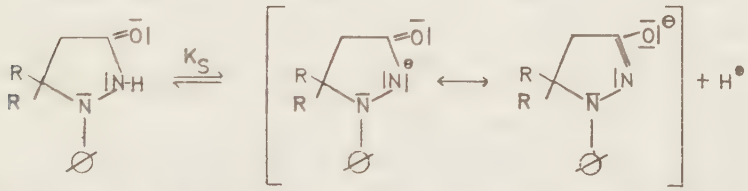
Wenn f nicht sehr stark von 1 verschieden ist, liegen $E_{1/2}$ und E_K nahe beieinander. Man bestimmt daher den pH-Wert für $E_{1/2}$, berechnet die Ionenstärke $I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$ (C_i = Konzentration, Z_i = Wertigkeit der Ionenart i) für diesen pH und berechnet dann mit der von Davies [14] korrigierten Debye-Hückel-Gleichung f_K bei der Ionenstärke $I_{1/2} \approx I_K$:

r = Ionenradius

$$-\log f = \frac{0{,}51\sqrt{I}}{1 + 0{,}33\, r \cdot \sqrt{I}} - 0{,}1\, I \qquad (8)$$

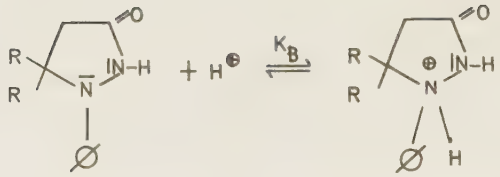
Die Extinktionskoeffizienten werden aus den Grenzwerten der Extinktion in saurer, neutraler bzw. alkalischer Lösung gewonnen: $\varepsilon = \frac{E}{S_0 d}$.
Mit diesen f_K und ε erhält man aus Gleichung 4) bzw. 6) E_{K_S} (E_{K_B}) und aus den dazugehörigen $p_H = pK_S$ ($p_H = pK_B$) die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K_S (K_B).

Phenidon und 5,5-Dimethylphenidon sind cyclische Säurehydrazide (entsprechend Säureamide, Lactame) die in alkalischer Lösung leicht $H^{\oplus}$-Ionen abgeben und in die entsprechenden Anionen übergehen:



Da die beiden N-Atome im Phenidon und 5,5-Dimethylphenidon basische Zentren darstellen, sollten in saurer Lösung umgekehrt beide Verbindungen als Basen wirken und Protonen anlagern. Wegen der Mesomerie in der Amidgruppe

sollte diese schwächer basisch sein und das Proton daher bevorzugt am Phenylstickstoff (N_1) angelagert werden:



2. Experimentelle Ergebnisse:

Es wurden der pK_S-Wert von 5,5-Dimethylphenidon und die pK_B-Werte von Phenidon und 5,5-Dimethylphenidon spektralphotometrisch bestimmt. Abb. 1a) zeigt eine pK_S-Messreihe von 5,5-Dimethylphenidon, Abb. 1b) eine pK_B-Messreihe von Phenidon. Abb. 2a) - 2c) zeigt die so erhaltenen "Titrationskurven" E (pH) zur Bestimmung der drei gesuchten pK-Werte. Da 5,5-Dimethylphenidon in alkalischer Lösung ausserordentlich luftempfindlich ist, musste hier ganz besonders sorgfältig unter O_2-Ausschluss gearbeitet werden. Mehrere Messreihen waren notwendig, um verlässliche Messwerte zu erhalten. Ein guter Test auf die Verlässlichkeit einer Messreihe ist das Vorliegen eines isosbestischen Punktes.
pH-Werte in saurer Lösung wurden erhalten durch definierte Verdünnung konzentrierter Salzsäure, deren Gehalt titrimetrisch bestimmt worden war. Die $H^{\oplus}$-Konzentrationen wurden mit Hilfe tabellierter $f_{H^{\oplus}}$-Werte [15] auf $pH = -\log H^{\oplus} \cdot f_{H^{\oplus}}$ umgerechnet. Zur Berechnung von f nach Gl. (8) wurde der Ionenradius beider Phenidone zu etwa r = 8 Å abgeschätzt.

Da die pK_S und pK_B-Werte beider Phenidone weit genug auseinander liegen, ist auch in neutraler Lösung die Extrapolation auf ε_{HA} möglich. Für $\varepsilon_{H_2A^{\oplus}}$ ist der Grenzwert $E_{H_2A^{\oplus}}$ in HCl nicht erreichbar, es wurde der Extinktionskoeffizient des Benzols bei λ = 241 mμ verwendet (s. B 3.).

Tab. 1 zeigt die Ergebnisse.

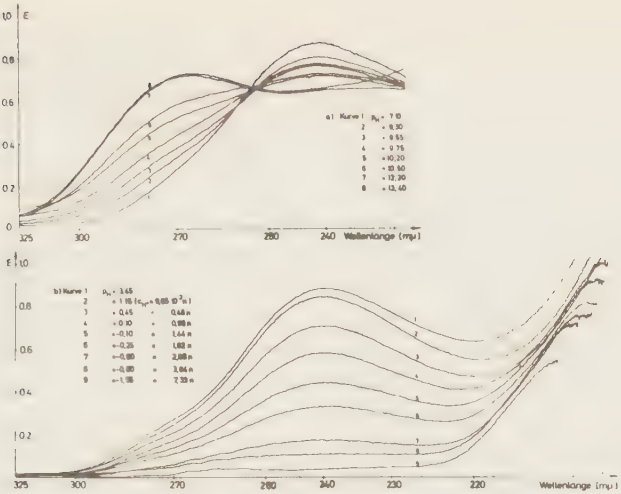


Abb. 1: UV-Spektren von a) 5,5-Dimethylphenidon (alkal. Lsg.)
b) Phenidon (saure Lsg.)
bei Änderung des pH-Wertes; Konz.: 10^{-4}m; d = 1 cm.

	pK_B	K_B	pK_S	K_S	^1L_A (λmax) (ε) (3<pH<7)	^1L_B (λmax) (ε)
Phenidon	0,18	0,66	9,35[5]	$4,46 \cdot 10^{-10}$[5]	239 mμ (8900)	>274 mμ (Sch). (<2200)
5,5-Dimethyl-phenidon	-0,36	2,29	10,17	$6,75 \cdot 10^{-11}$	241 mμ (8800)	>265 mμ (Sch). (<3500)
Phenyl-hydrazin[16]	-	-	-	-	240 mμ (6300)	286 mμ (1600)

Tab. 1: Gleichgewichtskonstanten K_B und K_S, Absorptionsmaxima λ und Extinktionskoeffizienten ε von Phenidon, 5,5-Dimethylphenidon und Phenylhydrazin bei Zimmertemperatur.

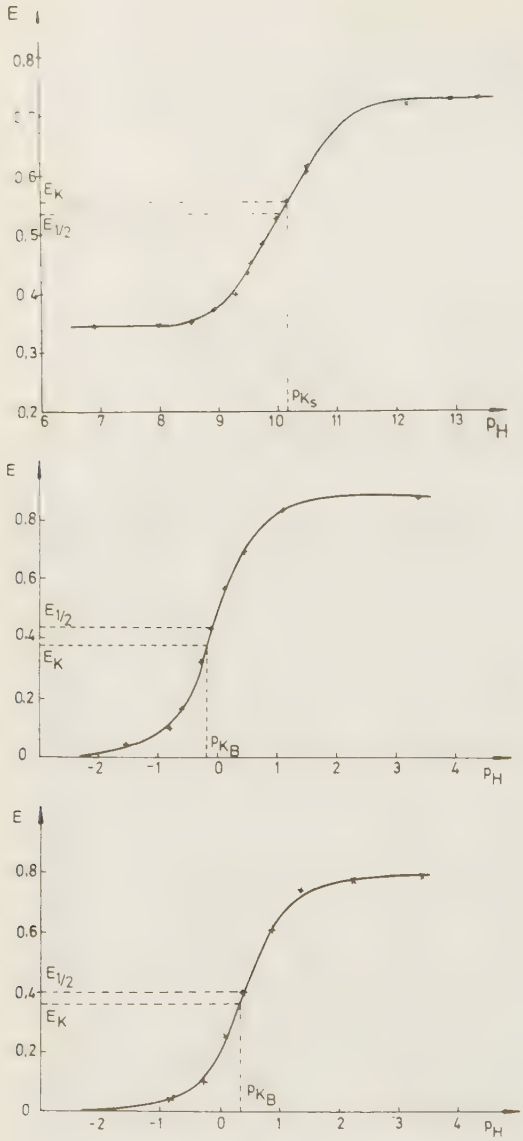


Abb. 2:

Titrationskurven zur Bestimmung von

a.) K_S von 5,5-Dimethylphenidon

λ = 266 mμ

b.) K_B von Phenidon

λ = 239 mμ

c.) K_B von 5,5-Dimethylphenidon

λ = 241 mμ

Konz.: 10^{-4} m
d = 1cm
T = Zimmertemperatur

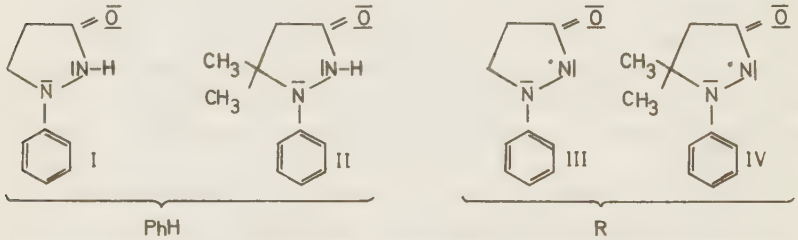
3. Diskussion

Phenidon und 5,5-Dimethylphenidon sind amphotere Verbindungen, die in saurer Lösung Protonen anlagern, in alkalischer abspalten. 5,5-Dimethylphenidon ist die stärkere Base und schwächere Säure, da der +I-Effekt der Methylgruppen die Elektronendichte am 1-N erhöht. Wegen der Mesomerie innerhalb der Amidgruppe ist der Amidstickstoff (2-N) schwächer basisch als der Phenylstickstoff (1-N), das zweite Proton wird in stark saurer Lösung am 1-N angelagert.
Die Spektren des Phenidons und 5,5-Dimethylphenidons in neutraler Lösung ähneln dem Phenylhydrazin (Tab. 1), die ^1L_B-Bande ist aber nur als ganz schwache Schulter angedeutet, während sie im Phenylhydrazin isoliert auftritt. Dass es sich nicht um die Bande einer Verunreinigung handelt, zeigt ihre pH-Abhängigkeit, entsprechend der pH-Abhängigkeit des ^1L_A-Übergangs.
In stark saurer Lösung zeigen Phenidon und 5,5-Dimethylphenidon gleiches spektrales Verhalten wie Anilin, wir erhalten die charakteristische Schwingungsstruktur des ^1L_B-Übergangs im Benzol (λ = 248 - 266 mμ), da die Mesomerie des freien Elektronenpaares am 1-N mit dem Phenylring durch das angelagerte Proton aufgehoben wird, und der Phenylrest die einzige, oberhalb 200 mμ noch stark absorbierende Gruppe im Molekül ist. Phenylhydrazin wird dagegen am 2-N protoniert, da ihm die basizitätsmindernde =C = O - Gruppe fehlt und der Phenylstickstoff nunmehr der schwächer basische ist; Phenylhydrazin zeigt daher in saurer Lösung kein Benzolspektrum.

C Primäroxydation mit $K_3[Fe(CN)_6]$:

1. Theoretisches:

Versetzt man eine Lösung von Phenidon (I) oder 5,5-Dimethylphenidon (II) (beide in Zukunft Ph H genannt) mit $K_3[Fe(CN)_6]$ oder einem anderen Oxydationsmittel, z.B. Luft-O_2, so bildet sich sofort das orange gefärbte Radikal R (III und IV). ($K_3[Fe(CN)_6]$ und $K_4[Fe(CN)_6]$ werden in Zukunft mit Ox und $Red^{\ominus}$ bezeichnet). Die orange Farbe verblasst bald wieder, bei (III) schneller als bei (IV).



Horrobin et al. [5] zeigten, dass oberhalb pH = 6 die Oxydation an der Hg-Elektrode über das Anion $Ph^{\ominus}$ verläuft; sie bestimmten polarographisch die Säuredissoziationskonstante von (I) zu $K_s = 4{,}46\ 10^{-10}$ (B 2.) und das Normalpotential zu $\pi_o = 0{,}688$ Volt gegen die Normal-H_2-Elektrode.
Mit Hilfe der Gleichgewichtspotentiale für $Ph^{\ominus}$ sowie Ox

$$\pi = 0{,}688 + \frac{RT}{F}\left(\ln K_S + \ln \frac{[R]}{[Ph^{\ominus}]}\right)$$

$$\pi = 0{,}356 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ox]}{[Red^{\ominus}]}$$

erhält man für die Gleichgewichtskonstante der Primäroxydation

$$Ph^{\ominus} + Ox \rightleftharpoons R + Red^{\ominus}$$

sowie den Gleichungen (1) und (2)

$$K_{Ox}^{(I)}\ (20^{o}C) = \frac{[R]\cdot[Red^{\ominus}]}{[Ph^{\ominus}]\cdot[Ox]} = \frac{K_S+[H^{\oplus}]}{K_S}\cdot\frac{[R]\cdot[Red^{\ominus}]}{[S]\cdot[Ox]} = 4{,}4\cdot 10^{3} \quad (9)$$

In alkalischer Lösung liegt also das Redoxgleichgewicht genügend weit auf der Seite des Radikals, je saurer die Lösung ist ($[H^{\oplus}] \gg K_S$), umso mehr verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite des Phenidons.
Es sollen im folgenden mehrere denkbare Fälle durchgerechnet und anschliessend mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden. Es werden nur Reaktionen zweiter Ordnung mit äquimolaren Ausgangskonzentrationen, bezogen auf PhH und Ox, berücksichtigt. Weiterhin wird vorausgesetzt, dass die Primäroxydation um Zehnerpotenzen schneller verläuft als die Radikalabnahme, sodass die beiden Reaktionen mathematisch getrennt behandelt werden können. Dies ist experimentell erwiesen.

1a. Die Oxydation verlaufe nur über das Phenidon-Anion, die Rückreaktion kann vernachlässigt werden:

$$PhH \rightleftharpoons Ph^{\ominus} + H^{\oplus}$$

$$Ph^{\ominus} + Ox \xrightarrow{k_1} R + Red^{\ominus}$$

und mit den Beziehungen

$$K_S = \frac{Ph^{\ominus} \cdot H^{\oplus}}{PhH} \; ; \; Ph^{\ominus} = \frac{K_S \cdot S}{K_S + H^{\oplus}}$$

$$S = PhH + Ph^{\ominus} \quad ; \quad S_o = PhH_o + Ph_o^{\ominus}$$

$$S_o = Ox_o \quad S = S_o - R = Ox_o - R = O_x$$

erhält man

$$\frac{d[R]}{dt} = k_1[Ph^{\ominus}]\,[Ox] = \frac{k_1 K_S}{K_S + H^{\oplus}} \cdot S^2$$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{k_1 K_S}{K_S + H^{\oplus}} (S_o - R)^2$$

durch Integration erhält man daraus:

$$\frac{R}{S_o(S_o - R)} = \frac{k_1 K_S}{K_S + H^{\oplus}} \cdot t \text{ mit } k' = \frac{k_1 K_S}{K_S + H^{\oplus}} = \text{const.}$$ (in gepufferter Lösung bei pH = const.) (10)

und daraus nach einigem Umformen:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{S_o} + \frac{1}{S_o^2 k' t}$$

und mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz, wenn nur das Radikal bei der gewählten Wellenlänge absorbiert $E = \varepsilon_R [R] d$ (d = Schichtdicke der Messzelle)

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{\varepsilon_R S_o d} + \frac{1}{\varepsilon_R S_o^2 d k'} \cdot \frac{1}{t} \qquad (11)$$

Ist Fall 1a) verwirklicht, so erhält man beim Auftragen von 1/E gegen 1/t eine Gerade mit pH-unabhängigem Ordinatenabschnitt, aus dem sich ε_R und mit diesem und der Steigung der Geraden k' errechnen lässt; bei Kenntnis von K_S erhält man aus k' die pH-unabhängige Geschwindigkeitskonstante k_1.
Es gilt weiter:

für $H^{\oplus} \gg K_S$: $\log k' = \log k_1 - pK_S + pH$ (12a)

für $H^{\oplus} \ll K_S$: $\log k' = \log k_1 = \text{const}$ (12b)

mit $pK_S = -\log K_S$.

Beim Auftragen des gemessenen k' gegen den pH-Wert sollte man folglich bei niederen pH-Werten eine Gerade mit der Steigung = 1 erhalten, die bei höheren pH-Werten abbiegt und asymptotisch gegen den konstanten Grenzwert $\log k_1$ verläuft.

1b. Die Oxydation verläuft nur über das Anion, die Rückreaktion wird ebenfalls in Betracht gezogen:

$$PhH \rightleftharpoons Ph^{\ominus} + H^{\oplus}$$

$$Ph^{\ominus} + Ox \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R + Red^{\ominus}$$

$$\frac{d[R]}{dt} = k_1 [Ph^{\ominus}] [Ox] - k_{-1} [R][Red^{\ominus}] \text{ mit } R = Red^{\ominus} = Ox_o - Ox = S_o - S$$

und den übrigen Beziehungen wie im Fall 1a)

$$\frac{d[R]}{dt} = k' (S_o - R)^2 - k_{-1} R^2$$

wobei k' wiederum durch Gl. 10) definiert ist.
Integration ergibt [17]:

$$\log \frac{R(S_o - 2R\infty) + S_o R\infty}{S_o(R\infty - R)} = k' \frac{2S_o(S_o - R\infty)}{2,3\ R\infty} \cdot t \qquad (13)$$

Hat man bei höheren pH-Werten ε_R aus Gl. (11) bestimmt, kann man aus den gemessenen E und $E\infty$ (Asymptoten der kinetischen Kurven für $t \longrightarrow \infty$) R und $R\infty$ direkt berechnen und in Gl. (13) einsetzen. Das so berechnete log k ' muss beim Auftragen gegen pH wieder auf der gleichen 45°-Geraden liegen wie in Fall 1a).

1c. In schwach saurer Lösung verlaufe die Oxydation sowohl über das Anion wie über das undissoziierte Phenidon, die Rückreaktion werde für beide Reaktionen berücksichtigt. Bei der Oxydation des undissoziierten Phenidons wird die protonierte Form $RH^{\oplus}$ des Radikals R erzeugt, die aber durch ein nachgelagertes schnelles Gleichgewicht wieder in R zurückverwandelt wird. $RH^{\oplus}$ soll nicht in nennenswerter Menge vorliegen, d.h. das protolytische Gleichgewicht des Radikals sei ganz nach R verschoben:

$$PhH \rightleftharpoons Ph^{\ominus} + H^{\oplus}$$

$$Ph^{\ominus} + Ox \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R + Red^{\ominus}$$

$$PhH + Ox \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} RH^{\oplus} + Red^{\ominus}$$

$$RH^{\oplus} \rightleftharpoons R + H^{\oplus} \quad ; \quad K_R = \frac{[R]\cdot[H^{\oplus}]}{[RH^{\oplus}]}$$

$$\frac{dR^*}{dt} = k_1 Ph^{\ominus}\ Ox - k_{-1}\ R\ Red^{\ominus} + k_2 PhH\ Ox - k_{-2}\ RH^{\oplus}\ Red^{\ominus}$$

mit der Stoffbilanz $R^* = R + RH^{\oplus}$ folgt aus K_R:

$$R = \frac{[R^*] \cdot K_R}{K_R + [H^\oplus]} \quad \text{und} \quad RH^\oplus = \frac{[R^*] \cdot [H^\oplus]}{K_R + [H^\oplus]} \qquad (14a,b)$$

und wegen $K_R >> H^\oplus$: $R = R^* = Red^\ominus$

Die übrigen Substitutionen bleiben wie im Fall 1a), folglich:

$$\frac{dR^*}{dt} = k''(S_o - R^*)^2 - \bar{k}'' R^{*2} \qquad \text{wobei gilt:}$$

$$k'' = \frac{k_1 K_S + k_2 \cdot H^\oplus}{K_S + H^\oplus} \quad \text{und} \quad \bar{k}'' = k_{-1} + \frac{k_{-2} \cdot H^\oplus}{K_R} \qquad (15a,b)$$

Integration wie im Fall 1b) ergibt wieder:

$$\log \frac{R^*(S_o - 2R^*_\infty) + S_o R^*_\infty}{S_o(R^*_\infty - R^*)} = k'' \frac{2S_o(S_o - R^*_\infty)}{2,3\ R^*_\infty} \cdot t \qquad (16)$$

Trägt man log k'' gegen pH auf (Gl. (15)a), so erhält man

für $H^\oplus \ll K_S$ und $k_2 H^\oplus \ll k_1 K_S$: $\log k'' = \log k_1$ (Asymptote wie 1a))

für $H^\oplus \gg K_S$ und $k_2 H^\oplus \gg k_1 K_S$: $\log k'' = \log k_2$

für $H^\oplus \ll K_S$ und $k_2 H^\oplus \ll k_1 K_S$: $\log k'' = \log k_2 + p_{K_S} - pH$ a)

für $H^\oplus \gg K_S$ und $k_2 H^\oplus \gg k_1 K_S$: $\log k'' = \log k_1 - p_{K_S} + pH$ b)

(wie Fall 1a)) a) = 135°-Gerade b) = 45°-Gerade

Man erhält also zwei horizontale Äste und ein Verbindungsstück mit der Steigung (± 1), je nach dem Verhältnis $k_1 : k_2$.

1d. In Kap. B 3) wurde gezeigt, dass Phenidon und 5,5-Dimethylphenidon in saurer Lösung am Phenylstickstoff protoniert werden. Damit steht auch im $PhH_2^\oplus$ das freie Elektronenpaar am Amidstickstoff dem oxydativen Angriff zur Verfügung. Es besteht daher die Möglichkeit, dass in saurer Lösung Kationen, undissoziiertes Phenidon und Anion gemeinsam oxydiert werden. Für die protolytischen Gleichgewichte des Radikals gelte das unter 1c) gesagte:

$$PhH + H^{\oplus} \rightleftharpoons PhH_2^{\oplus}$$

$$PhH \rightleftharpoons Ph^{\ominus} + H^{\oplus}$$

$$K_B = \frac{[PhH_2^{\oplus}]}{[PhH]\cdot[H^{\oplus}]} \quad ; \quad K_S = \frac{[Ph^{\ominus}]\cdot[H^{\oplus}]}{[PhH]}$$

$$Ph^{\ominus} + Ox \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R + Red^{\ominus}$$

$$PhH + Ox \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} RH^{\oplus} + Red^{\ominus}$$

$$PhH_2^{\oplus} + Ox \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} RH_2^{\oplus} + Red^{\ominus}$$

$$RH^{\oplus} \rightleftharpoons R + H^{\oplus} \quad , \quad K_R = \frac{[R]\cdot[H^{\oplus}]}{[RH^{\oplus}]}$$

$$RH_2^{\oplus} \rightleftharpoons RH^{\oplus} + H^{\oplus} \quad ; \quad K'_R = \frac{[RH^{\oplus}]\cdot[H^{\oplus}]}{[RH_2^{2\oplus}]}$$

$$R^* = R + RH^{\oplus} + RH_2^{2\oplus} \approx R$$

Auf dem gleichen Weg wie in 1c) erhält man dann eine Gleichung entsprechend Gl. (13) und (16) mit

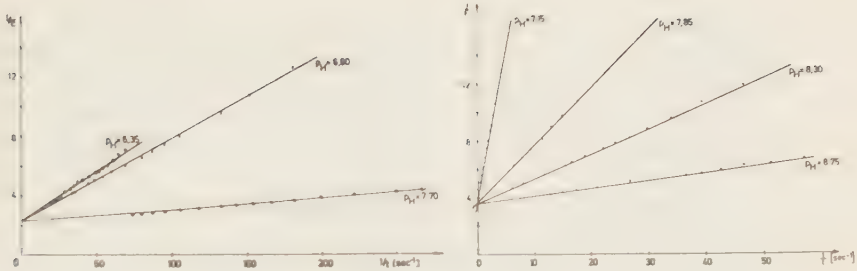
$$k''' = \frac{k_1K_S + k_2H^{\oplus} + k_3K_B(H^{\oplus})^2}{K_S + H^{\oplus} + K_B(H^{\oplus})^2} \qquad (17)$$

Man erhält beim Auftragen von log k''' gegen pH einen Kurvenzug, bestehend aus maximal drei horizontalen Geraden, wobei der mittlere, entsprechend der Oxydation des undissoziierten Moleküls allein, eventuell nur durch eine horizontale Wendetangente angedeutet ist, und zwei Verbindungsstücken mit den Steigungen (± 1), je nach dem Verhältnis von k_1, k_2 und k_3.

1e) Geht R im untersuchten pH-Bereich ebenfalls protolytische Reaktionen ein, so treten mit sinkendem pH-Wert merkliche Abweichungen von den Gl. (10),(15) und (17) auf, die mit den gesondert zu bestimmenden Grössen K_R und $_{RH^{\oplus}}$ in Rechnung zu setzen sind.

2. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Beispiele für die gemessenen Intensitäts/Zeit-Kurven werden in F2) gezeigt.
E(t) wurde primär nach 1a) ausgewertet. Abb. 3a) zeigt Ergebnisse für (I) (pH > 6), Abb. 3b) für (II) (pH >7). In diesen pH-Bereichen kann die Gegenreaktion während der ersten 1-2 Halbwertszeiten vernachlässigt werden, man erhält pH-unabhängige Ordinatenabschnitte und lineare Abhängigkeit E^{-1} (t^{-1}). Unterhalb pH = 6 (I) bzw, pH = 7 (II) wird Linearität nicht gefunden, die Ordinatenabschnitte nehmen mit fallendem pH zu. Wertet man diese Messungen nach 1b) bzw. 1c) aus, so erhält man wieder Geraden (Abb. 4a) für (I); Abb. 4b) für (II)). (In die Steigung dieser Geraden geht nicht nur k' bzw. k'', sondern auch das pH-abhängige R& ein.) Aus den Steigungen der Geraden und dem pH-unabhängigen Ordinatenabschnitt erhält man die pH-abhängigen Geschwindigkeitskonstanten k' der Primäroxydation; log k'(pH) zeigt Abb. 5a) (I) undAbb. 5b) (II). Aus k' und dem in B2) bestimmten K_S wird das pH-unabhängige k_1 berechnet und der weitere log k' (pH)-Verlauf nach Gl. (10) für den alkalischen Bereich konstruiert, wo eine Messung in der Strömungsapparatur wegen der hohen Reaktionsgeschwindigkeit nicht möglich ist.
Aus k_1 und $K_{Ox} = \frac{k_1}{k_{-1}}$ wird k_{-1} berechnet.
Vergleich von Abb. 5a) (I) und Abb. 5b) (II) zeigt: 5,5-Dimethylphenidon (II) wird im gesamten untersuchten pH-Bereich über das Anion oxydiert, unterhalb pH = 7 muss die Rückreaktion berücksichtigt werden (Fall 1a) und 1b)). Falls überhaupt eine Oxydation der undissoziierten Verbindung parallel läuft, muss deren Geschwindigkeitskonstante k_2 unter 100 l/Mol sec liegen, wahrscheinlich noch wesentlich tiefer, da unterhalb pH = 5 praktisch keine dem Radikal entsprechende Farbe bei der Oxydation mit $K_3[Fe(CN)_6]$ auftritt. Es kann dann bald zu einer Konkurrenz mit der Radikalabnahme kommen ($k \approx 5$ l/Mol sec bei pH = 5, s. Abschn. D).
Oberhalb pH = 9 sinken die Geschwindigkeitskonstanten und die Ordinatenabschnitte der (E^{-1}) (t^{-1})-Geraden etwas unter die aus dem übrigen Kurvenverlauf zu erwartenden Werte.

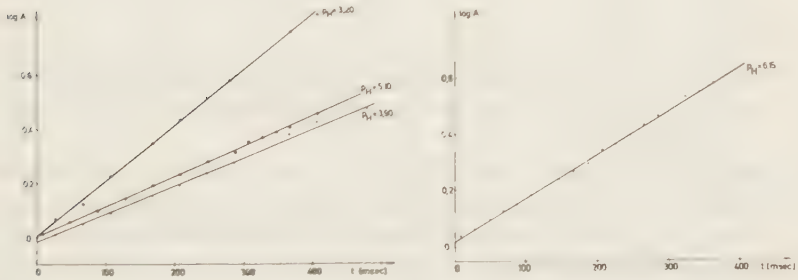


a b

Abb. 3: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k' und des Extinktionskoeffizienten ε_R

a.) von Phenidon für pH > 6
b.) von 5,5-Dimethylphenidon für pH > 7

Konzentrationen: $[PhH] = 10^{-4}$m, $[Ox] = 10^{-4}$m, T = 22°C



a b

Abb. 4: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k' bzw. k''

a.) von Phenidon für pH < 6
b.) von 5,5-Dimethylphenidon für pH < 7

Konzentrationen und Temperatur wie bei Abb. 3

$$A = \frac{[R]([S_o] - 2[R\infty]) + [S_o][R\infty]}{[S_o]([R\infty] - [R])}$$

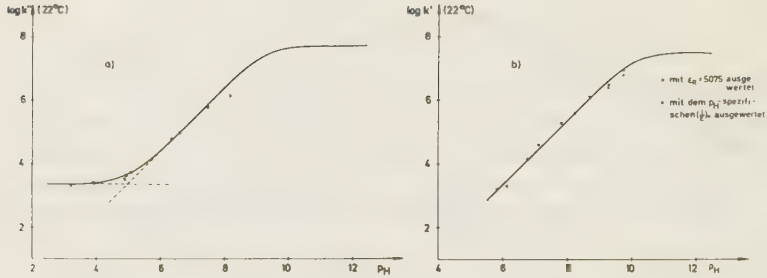


Abb. 5: Abhängigkeit von log k'' und log k' vom pH-Wert
a) Phenidon, b) 5,5-Dimethylphenidon T = 22°C

Die ausgezogenen Kurven wurden nach Gl. (15a) bzw. (10) berechnet.

Man muss hier bedenken, dass die Messungen oberhalb pH = 9 an der obersten Grenze der Messmöglichkeit für die Strömungsapparatur liegen.

Phenidon (I) zeigt oberhalb pH = 6 prinzipiell das gleiche Verhalten wie (II), seine pH-unabhängige Geschwindigkeitskonstante k_1 liegt etwas mehr als eine Zehnerpotenz höher als die von (II). Auch hier sinkt bei höheren pH-Werten die Reaktionsgeschwindigkeit unter die vorausberechneten Werte. Die unterhalb pH = 6 nach Gl. (13) (Fall 1b) berechneten Werte von k' liegen nicht mehr auf der 45°-Geraden, sondern nähern sich asymptotisch einem Grenzwert. Hier wurden die Messwerte nach Gl. (15a) (Fall 1c) iterativ ausgewertet. Aus den k'-Werten bei pH = 6,35; 6,60; 7,50 wurde nach Gl. (10) der Mittelwert $\bar{k}_1$ berechnet, mit diesem und Gl. (15a) aus den k''-Werten bei pH = 3,20; 3,90; 4,90; 4,95; 5,10 $\bar{k}_2$ berechnet und damit der $\bar{k}_1$-Wert korrigiert nach Gl. (15a). Dies

pH	log k'' (22°)	k'' (22°C)	k_1 Gl. 10) (0.N.)	k_2 Gl. 15) (0.N.)	k_1 Gl. 15) (1.N.)	k_2 Gl. 15) (1.N.)	k_1 Gl. 15) (2.N.)	k_2 Gl. 15) (2.N.)
3,20	3,34	$2,19 \cdot 10^3$	-	$2,15 \cdot 10^3$	-	$2,15 \cdot 10^3$	-	$2,15 \cdot 10^3$
3,90	3,42	2,63 "	-	2,43 "	-	2,44 "	-	2,44 "
4,90	3,53	3,39 "	-	1,40 "	$3,38 \cdot 10^7$	1,48 "	$3,21 \cdot 10^7$	1,52 "
4,95	3,65	4,47 "	-	2,22 "	5,71 "	2,32 "	5,56 "	2,36 "
5,10	3,77	5,90 "	-	2,74 "	6,60 "	2,88 "	6,50 "	2,93 "
6,35	4,80	$6,31 \cdot 10^4$	$6,33 \cdot 10^7$	-	6,09 "	-	6,08 "	-
6,60	5,02	$1,05 \cdot 10^5$	5,92 "	-	5,80 "	-	5,80 "	-
7,50	5,81	6,46 "	4,59 "	-	4,57 "	-	4,57 "	-
8,20	6,19	$1,55 \cdot 10^6$	-	-	-	-	-	-
$\bar{k}$	-	-	$5,61 \cdot 10^7$	$2,19 \cdot 10^3$	$5,36 \cdot 10^7$	$2,25 \cdot 10^3$	$5,29 \cdot 10^7$	$2,28 \cdot 10^3$
log $\bar{k}$	-	-	7,75	7,75	7,73	3,35	7,72	3,36

Tab. 2: Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 der Oxydation von Phenidon bei T = 22°C.

wurde wiederholt, bis die Werte von $\bar{k}_1$ und $\bar{k}_2$ innerhalb der Fehlergrenze konstant blieben. Tab. 2 zeigt das Verfahren und die Ergebnisse. k_1 und k_2 sind gut konstant, wohingegen eine Auswertung nach Gl. (17) einen Gang von über zwei Zehnerpotenzen für k_3 ergeben würde. Phenidon wird also über Anion und undissoziierte Verbindung oxydiert (Fall 1a), 1b), 1c).
Da die Messergebnisse die theoretischen Fälle 1a)-1c) erfüllen, erübrigt sich eine Auswertung nach 1e), d.h. eine Protonierung des Radikals ist bei pH>3 (I) und pH>5 (II) nicht nachweisbar. Es muss folglich gelten, dass $K_R(I)>10^{-2}$ und $K_R(II)>10^{-4}$ sind.

In Tab. 3 sind die in diesem Abschnitt erhaltenen Messergebnisse zusammengestellt.

	$\varepsilon_R[\frac{cm^2}{mmol}]$	K_{Ox}	k_1 [1/Molsec]	k_{-1} [1/Molsec]	k_2 [1/Molsec]
Phenidon	(7800±300)	$4,4\cdot10^3$	$(5,2\pm0,5)\cdot10^7$	$1,2\cdot10^4$	$(2,3\pm0,2)\cdot10^3$
5,5-Dimethylphenidon	(5075±45)	$(5,7\pm0,5)\cdot10^3$*	$3,1\cdot10^6$	$5,4\cdot10^2$	< 100

*siehe Abschnitt D

Tab. 3: Extinktionskoeffizienten ε_R, Gleichgewichtskonstanten K_{Ox} und Geschwindigkeitskonstanten k der Redoxreaktion von Phenidon und 5,5-Dimethylphenidon mit $K_3[Fe(CN)_6]$ bei T = 22°C; Ionenstärke: I = 0,2 m.

(die Extinktionskoeffizienten wurden im langwelligen Absorptionsmaximum der Radikale (III) (λmax = 515 mμ) und (IV) (λmax = 520 mμ) gemessen).

3. Potentialmessungen in saurer Lösung:

Obwohl über die Problemstellung der Arbeit etwas hinausgehend, wurden noch einige Messungen im sauren Gebiet angeschlossen, um zumindest qualitativ zu untersuchen, ob und wieweit auch dort Phenidon und 5,5-Dimethylphenidon oxydierbar sind. Orientierende Reagenzglasversuche zeigen, dass um pH = 1 beide Verbindungen von $K_3[Fe(CN)_6]$ oxydiert werden, es tritt eine ganz schwache orange Färbung auf, die rasch verblasst und in Gelb übergeht. In noch stärker saurer Lösung, in 2 n HCl, schlägt die Farbe bei hoher Konzentration schnell in intensiv rot um, bei niederer Konzentration bleibt sie blass gelb.
Nach diesen orientierenden Versuchen wurden im Gebiet pH = 5 bis 2 n HCl Redoxpotentialmessungen am System II/Ox vorgenommen, um die [Ox] Gleichgewichtskonzentrationen zu bestimmen und mit spektroskopischen Messungen zu vergleichen.

Das Redoxgleichgewicht

$$(II) + Ox \rightleftharpoons R + Red$$

prägt einer in seine Lösung tauchenden Pt-Elektrode ein durch die Nernst'sche Gleichung gegebenes Gleichgewichtspotential auf:

$$\pi = \pi^{(o)}_{Ox/Red^{\ominus}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ox]}{[Red^{\ominus}]} = \pi^{(o)}_{R/Ph^{\ominus}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[R]}{[Ph^{\ominus}]}$$

Es wurden für jeden benötigten pH-Wert Eichkurven aufgenommen, indem Lösungen verschiedener Konzentrationsverhältnisse der Gesamtkonzentration $c = [Ox] + [Red^{\ominus}] = 10^{-4}$ m hergestellt und ihre Potentiale gemessen wurden. Anschliessend wurden Mischungen von II und Ox, jeweils 10^{-4} m, des gewünschten pH hergestellt und deren Potentiale gemessen. Da diese nicht zeitkonstant waren, wurde ihr Gang über längere Zeit verfolgt und auf t = 0 zurückextrapoliert. Mit π wurde aus der Eichkurve $[Ox]/[Red^{\ominus}]$ bestimmt und mit c wurde [Ox] berechnet. $1/[Ox]$ gegen t aufgetragen, ergab Geraden, die

nach längerer Zeit in einen zweiten linearen Ast übergingen.

Bild 6 zeigt die erhaltenen Ergebnisse, Tab. 4 die daraus ermittelten Werte.

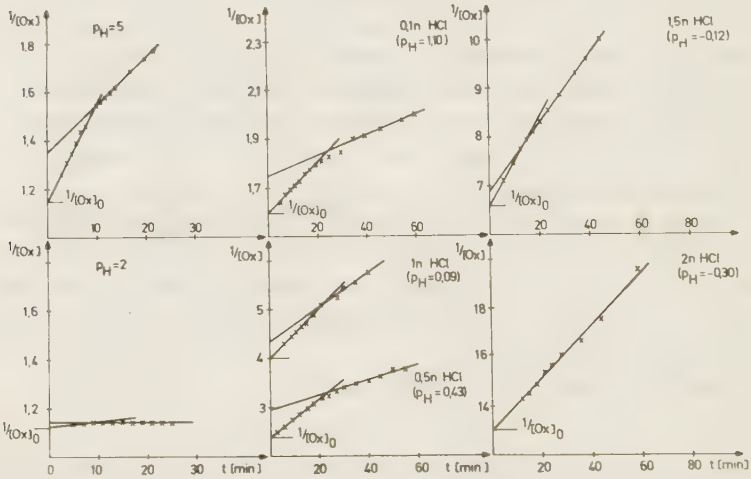


Abb. 6: Oxydation von 5,5-Dimethylphenidon mit $K_3[Fe(CN)_6]$ in saurer Lösung bei T = 22°C: zeitliche Änderung der potentiometrisch gemessenen [Ox]-Konzentration und Ermittlung der $[Ox]_0$-Gleichgewichtskonzentration.

Bei pH = 5 decken sich die potentiometrisch bestimmten Werte gut mit den berechneten bzw. optisch gemessenen (in Anbetracht der grossen Streuung dieser Werte, s. Kap. D). Im Bereich pH = 3 - 4 war kein reproduzierbares Potential zu erhalten, die spektroskopisch bestimmten Werte von [Ox] liegen nahe der Einwaage von 10^{-4} m. Dies bedeutet, dass hier durch $K_3[Fe(CN)_6]$ praktisch keine Oxydation stattfindet, die Geschwindigkeitskonstante k_2(II), in c2) zu

k < 100 l/Mol sec abgeschätzt, dürfte tatsächlich nahe Null sein. Zwar tritt das Radikal in geringer Menge auf, doch dürfte es sich hier um O_2-Oxydation handeln, die nicht ganz auszuschliessen war.

pH	[Ox] pot.	[Ox] spektr.	[R] spektr.	$\left(\frac{\Delta 1/[Ox]}{\Delta t}\right)_1$ [l/Molmin]	$\left(\frac{\Delta 1/[Ox]}{\Delta t}\right)_2$ [l/Molmin]
5	$0{,}87 \cdot 10^{-4}$	-	-	397	191
	0,84 * "	-	-	73-290** pH=4,57:392	-
4	nicht reprod.	$0{,}97 \cdot 10^{-4}$	$0{,}11 \cdot 10^{-4}$	-	-
3	nicht reprod.	1,07 "	0,05 "	-	-
2	$0{,}89 \cdot 10^{-4}$	0,95 "	0,03 "	≈ 20	0
≙0,1n HCl	0,63 "	0,74 "	0,03 "	105	42
"0,5n "	0,42 "	0,51 "	-	390	155
" 1n "	0,25 "	0,30 "	-	510	330
"1,5n "	0,15 "	0,19 "	-	885	680
" 2n "	0,08 "	0,11 "	-	1070	-

* aus $K_{Ox} = 5{,}7 \cdot 10^3$ (s. Tab. 3 und Abschn. D) berechnet

** spektroskopisch bestimmt (s. Abschn. D)

Tab. 4:: Vergleich potentiometrisch und spektroskopisch bestimmter Gleichgewichtskonzentrationen von $K_3[Fe(CN)_6]$ (Ox), Radikal R sowie Steigung der beiden Geradenäste der Abb.6 bei Oxydation von 5,5-Dimethylphenidon (10^{-4}m) in saurer Lösung. T = 22°C, Fehlerbreite ca. 10 %.

Bei weiterer Erhöhung der $H^{\oplus}$-Konzentration sinken potentiometrisch und spektroskopisch bestimmte $K_3[Fe(CN)_6]$-Konzentration gleichmässig und stark ab, bis in 2 n HCl ca. 90 % des 5,5-Dimethylphenidons oxydiert sind. Somit ist also das Phenidon-Kation $PhH_2^{\oplus}$ ebenfalls oxydierbar; Oxydationsprodukt ist aber nicht mehr das neutrale Radikal R, bzw. dieses ist so instabil, dass es bereits vor Registrierung des Spektrums weiterreagiert hat. Breite verwaschene Banden treten neu auf bei 380 - 290 mμ (λmax = 310 mμ) und Benzolbanden unterhalbλ = 266 mμ. Die spektroskopisch bestimmte $K_3[Fe(CN)_6]$-Konzentration liegt durchweg höher als die potentiometrisch bestimmte. Dies kann vorgetäuscht werden durch weitere Folgeprodukte der Oxydation, deren Extinktionen sich zu der des $K_3[Fe(CN)_6]$ bei λ = 420 mμ (ε = 1022) hinzuaddieren (die Radikalextinktion bei 420 mμ wurde bereits abgezogen). Oxydation mit Luft-O_2 allein oder mit $NaClO_3$ in saurer Lösung ergibt nämlich ebenfalls schwache Extinktion bei 420 mμ und stärkere zwischen 380 und 290 mμ, Oxydation von Phenidon (I) mit $NaClO_3$ bei pH = 2,7 ergibt neben schwacher Radikalabsorption bei 515 mμ, 325 mμ und 312 mμ eine deutliche Bande bei 420 mμ, das ganze Spektrum geht kontinuierlich (isosbestischer Punkt bei λ = 248 mμ) und sehr langsam in das des 1-Phenyl-3-hydroxypyrazols über (λmax = 266 mμ) und erreicht nach ca. drei Tagen seinen Endwert, entsprechend ca. 70 % Ausbeute an 1-Phenyl-3-hydroxypyrazol. Dann wurden zwischen 550 und 228 mμ keine weiteren Banden ausser der bei 266 mμ gefunden, die Lösung war farblos und änderte ihr Spektrum während weiterer achttägiger Beobachtung nicht mehr.

D Weiterreaktion der Phenidon- und 5,5-Dimethylphenidon-Radikale

1. Experimentelle Ergebnisse:

Während die Weiterreaktion des Radikals (III) schon mehrfach untersucht wurde [4),7),8),9)], liegen bisher noch keine Untersuchungen über das Radikal (IV) vor. Hauptprodukt der Oxydation von Phenidon ist 1-Phenyl-3-hydroxypyrazol; diese Verbindung kann jedoch bei 5,5-Dimethylphenidon ebenso wie bei 4,4-Dimethylphenidon nicht entstehen, letzteres wurde bereits von Lee [12)] ausführlich untersucht. Wir haben uns daher speziell mit der Weiterreaktion des Radikals von 5,5-Dimehtylphenidons(IV) befasst, die des Phenidon-Radikals (III) wurde nur am Rande untersucht.
Die Elektronenspektren der Radikale (III) und (IV) im sichtbaren und UV-Bereich sind sehr ähnlich, das langwellige Absorptionsmaximum von (IV) ist etwas nach grösseren Wellenlängeren verschoben (Tab.3).
Die Weiterreaktion des Radikals (III) erfolgt nach einer Reaktion zweiter Ordnung mit gleichen Anfangskonzentrationen der Reaktionspartner, d.h. im gegebenen Fall kann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nur in einer Reaktion zweier Radikalmoleküle miteinander bestehen; Jaenicke und Hoffmann [4)] wiesen nach, dass es sich hierbei um eine Disproportionierung unter Rückbildung des Phenidons handelt.
Für eine bimolekulare Reaktion

$$2\ R \xrightarrow{k_R} X$$

ist die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben durch

$$\frac{d[R]}{dt} = -\ k_R[R]^2$$

woraus man durch Integration

$$\frac{1}{[R]} = \frac{1}{[R]_o} + k_R t \qquad (18a)$$

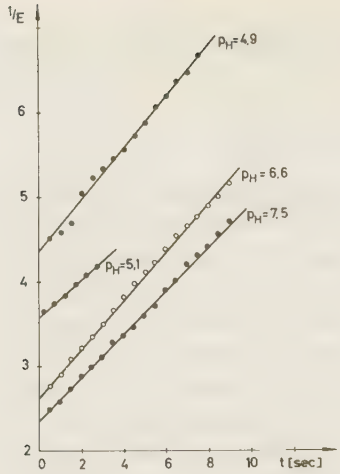


Abb. 7: Disproportionierungskonstante k_R des Phenidon-Radikals (III) bei T = 22°C, im Absorptionsmaximum bei λ = 515 mμ gemessen.

und durch Kombination mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz $E = d \cdot \sum_i \varepsilon_i C_i$

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{E_o} + \frac{k_R}{\varepsilon_R d} \cdot t \qquad (18b)$$

mit $E_o = \varepsilon_R [R]_o d$ erhält man unter der Voraussetzung, dass bei der gewählten Wellenlänge alle $\varepsilon_{i \neq R} = 0$. Diese Vereinfachung ist bei λ = 514 mμ bzw. 520 mμ zulässig.

Aus der Steigung der $E^{-1}(t)$-Geraden und dem bekannten Wert von ε_R (Tab. 3) erhält man die Disproportionierungskonstante k_R des Phenidon-Radikals. Abb. 7) und Tab. 5) zeigen einige der erhaltenen Ergebnisse (die Messungen wurden in der Strömumgsapparatur ausgeführt).
Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten k_R zeigen in Übereinstimmung mit Messungen anderer Arbeitsgruppen keinen erkennbaren Gang mit dem pH-Wert und schwanken stark, ihr

pH	k_R (III)	Phenidon	$K_3[Fe(CN)_6]$
3,90	137 l/Mol sec	10^{-3} m	10^{-3} m
4,90	272 "	10^{-3} "	10^{-3} "
5,00	199 "	10^{-3} "	10^{-3} "
5,00	224 "	$2 \cdot 10^{-3}$ m	10^{-3} "
5,00	206 "	$5 \cdot 10^{-3}$ "	10^{-3} "
5,00	221 "	$10 \cdot 10^{-3}$ "	10^{-3} "
6,35	221 "	10^{-3} m	10^{-3} "
6,60	255 "	10^{-3} "	10^{-3} "
7,50	228 "	10^{-3} "	10^{-3} "
8,20	195 "	$0,5 \cdot 10^{-3}$ m	$0,5 \cdot 10^{-3}$ m
8,20	183 "	$0,5 \cdot 10^{-3}$ "	$0,5 \cdot 10^{-3}$ "

Tab. 5: Geschwindigkeitskonstanten der Radikal (III)-Disproportionierung bei T = 22°C.

Mittelwert liegt bei k_R = 215 l/Mol sec, somit im bereits mehrfach gemessenen Bereich.

Abb. 7) zeigt ein Absinken der $(1/E)_o$-Werte bzw. Ansteigen der R_o-Werte mit dem pH-Wert entsprechend dem schnellen Redoxgleichgewicht

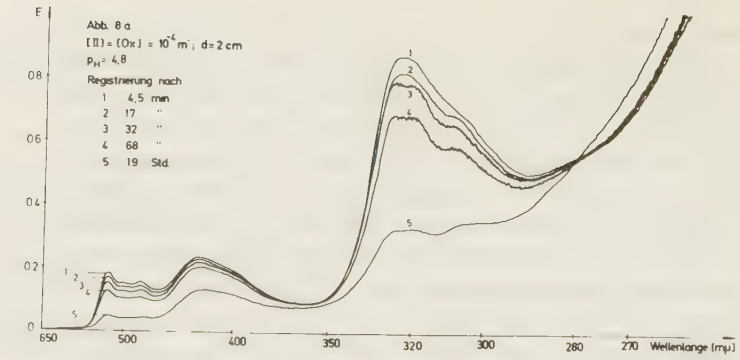
$$Ph^{\ominus} + Ox \rightleftharpoons R + Red^{\ominus}$$

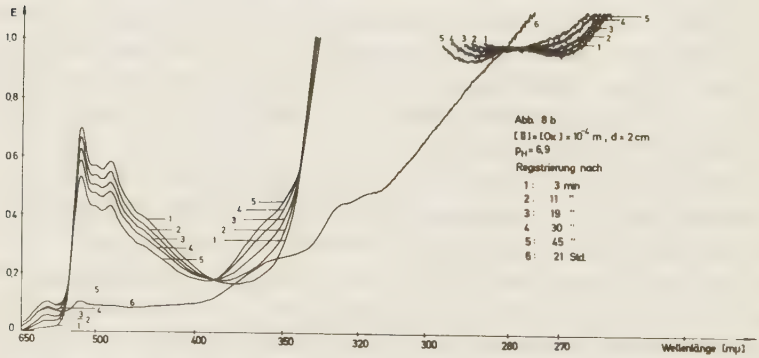
$$\frac{K_{Ox}\, K_s}{K_{S+H^{\oplus}}} = \frac{R_o^{\,2}}{(S_o - R_o))Ox_o - R_o)} \qquad (19)$$

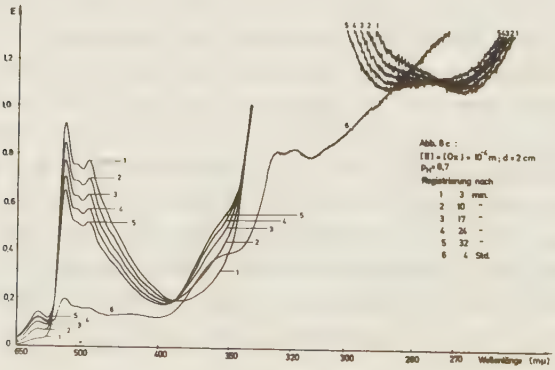
welches sich praktisch vollständig vor Beginn der Disproportionierung einstellt; damit steht R_o bzw. R jederzeit im Gleichgewicht mit seinen Reaktionspartnern (I), Ox und $Red^{\ominus}$.

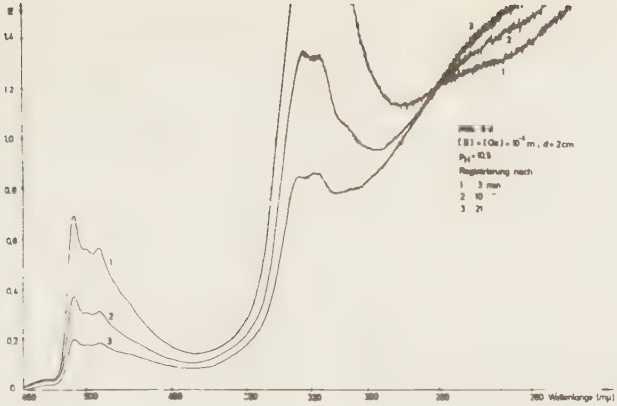
Während (III) nach einigen Minuten verschwunden ist, besitzt (IV) wesentlich grössere Stabilität:
noch nach Stunden lässt sich sein Spektrum in Lösung nachweisen. Sämtliche Messungen konnten daher im Zeiss-Spektralphotometer, ohne Benutzung der Strömungsapparatur, durchgeführt werden.
Abb. 8a-e) zeigen die zeitliche Änderung im Spektrum der mit $K_3[Fe(CN)_6]$ oxydierten 5,5-Dimethylphenidon-Lösung im pH-Bereich 4,8 - 10,5. (IV) besitzt Absorptionsmaxima zwischen 520 und 450 mμ, eine Doppelbande bei 312 und 322 mμ, sowie, nur durch eine Schulter im Gesamtspektrum angedeutet, in der Gegend von 290 mμ; alle diese Banden werden mit fortschreitender Zeit schwächer. In saurer Lösung tritt bei 420 mμ die langwellige Bande des $K_3[Fe(CN)_6]$ und bei 240 mμ die des 5,5-Dimethylphenidons (durch Folgeprodukte überlagert) auf; bei höheren pH-Werten verschwinden die Banden wegen der Verschiebung des Redoxgleichgewichts. (Die Bande bei 420 mμ wurde bereits früher erwähnt [4], aber nicht richtig interpretiert).
Gleichzeitig mit dem Verschwinden des Radikals treten neue Banden auf bei 585 mμ, und, durch Schultern im Gesamtspektrum angedeutet, bei 350 und 275 mμ. Die Bande bei 585 mμ wurde ebenfalls bereits früher [4] bei der Oxydation von Phenidon in der Nähe von 600 mμ gefunden, aber nicht weiter untersucht. Ihre Intensität nimmt zuerst zu und nach längerer Zeit langsam wieder ab. Stattdessen erscheint nach längerer Zeit eine neue Bande bei 420 mμ. In saurer und alkalischer Lösung treten die Banden bei 585 und 350 mμ nicht oder nur schwach auf. Oxydiert man überschüssiges 5,5-Dimethylphenidon mit $K_3[Fe(CN)_6]$ (Abb. 8e), so wird die Intensität der Banden bei 585 und 350 mμ geringer, ebenso, wenn man umgekehrt $K_3[Fe(CN)_6]$ im Überschuss über 5,5-Dimethylphenidon verwendet.

Im mittleren pH-Bereich, zwischen 6 und 9, treten anfänglich vier isosbestische Punkte auf ($\lambda_{i.P.}$ = 277,342,383,542 mμ), während die nach ca. 1/2 - 1 Stunde gemessenen Spektralkurven nicht mehr diese Punkte schneiden. Bei kleineren pH-Werten tritt nur noch der bei 277 mμ deutlich zutage, während die Spektralkurven oberhalb λ = 540 mμ und zwischen 350 und 370 mμ zusammenfallen; bei höheren pH-Werten bleibt nur der bei 277 mμ liegende isosbestische Punkt erhalten.
Mit grösserem Überschuss von 5,5-Dimethylphenidon über $K_3[Fe(CN)_6]$ erhält man ebenfalls keine isosbestischen Punkte. Lässt man die oxydierte Lösung längere Zeit stehen, so trübt sie sich und allmählich setzt sich ein violetter Niederschlag ab. Dies führte zur Entdeckung und Isolierung der weiteren, für sich stabilen Oxydationsprodukte von 5,5-Dimethylphenidon, deren Darstellung in (F2) und weitere Untersuchung in Kap. E beschrieben wird.
Abb. 11a) zeigt das Spektrum des so isolierten, intensiv violett gefärbten Produkts.
Beim Phenidon lässt sich die Bildung des violett gefärbten Produkts ebenfalls nachweisen, dieses selbst aber nicht isolieren, da es innerhalb weniger Minuten wieder zerfällt. Seine Entstehungsbedingungen sind allerdings etwas anders als bei 5,5-Dimethylphenidon: während bei (II) das Maximum seiner Bildung (gemessen an der Intensität der 585 mμ-Bande) bei etwa pH = 8,2 und einem Verhältnis (II): Ox = 1 : 1 liegt, erhält man maximale Intensität der 585 mμ-Bande für (I) bei etwa pH = 11 und möglichst hohem Überschuss (I) : Ox. Das violette Produkt zersetzt sich hier wesentlich schneller als bei (II) und geht in ein blassrosa Produkt über, das zwischen 550 und 650 mμ eine breit auslaufende Endabsorption besitzt.
Weiterhin wurde die Kinetik der Abreaktion des Radikals (IV) im Maximum seiner Absorption bei 520 mμ und die Kinetik der Bildung des violetten Produkts bei 585 mμ gemessen. Vergleicht man die Extinktion von (IV) und seinem violetten Oxydationsprodukt im Maximum der Radikalabsorption bei 520 m (Abb. 8 und 11a), so sieht man, dass selbst bei pH = 8,2, wo


E
Abb. 8 a
[II] = [Ox] = 10⁻⁴ m ; d = 2 cm
pH = 4,8
Registrierung nach
1 4,5 min
2 17 "
3 32 "
4 68 "
5 19 Std.
Wellenlänge (mμ)


E
Abb. 8 b
[II] = [Ox] = 10⁻⁴ m , d = 2 cm
pH = 6,9
Registrierung nach
1 : 3 min
2 : 11 "
3 : 19 "
4 30 "
5 : 45 "
6 : 21 Std.
Wellenlänge (mμ)


E
Abb. 8 c :
[II] = [Ox] = 10⁻⁴ m ; d = 2 cm
pH = 8,7
Registrierung nach
1 3 min.
2 10 "
3 17 "
4 26 "
5 32 "
6 4 Std.
Wellenlänge (mμ)



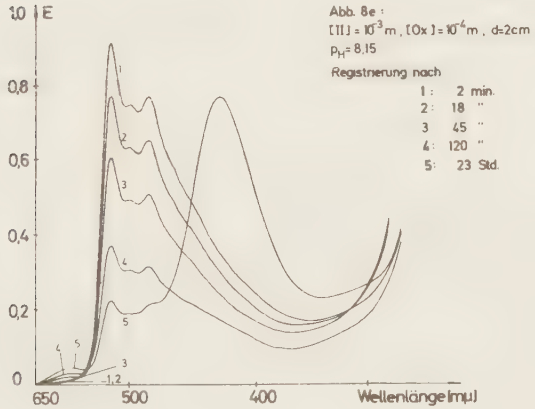


Abb. 8: Bildung des violetten Oxydationsprodukts aus dem Radikal des 5,5-Dimethylphenidons (II) bei verschiedenen pH-Werten und Konzentrationsverhältnissen (II): $K_3[Fe(CN)_6]$

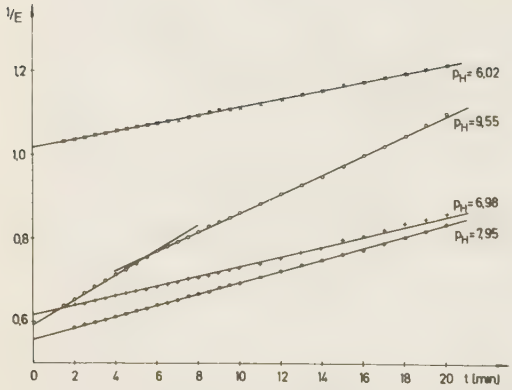


Abb. 9a: (II) = 10^{-4}m
$K_3[Fe(CN)_6]$: 10^{-4}m

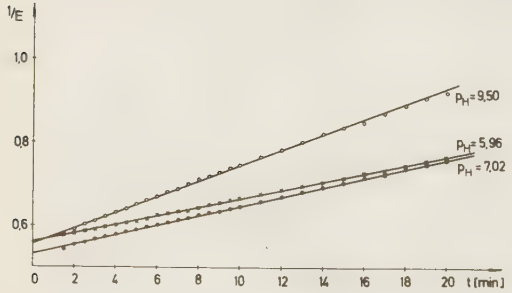


Abb. 9b: (II) = 10^{-3}m
$K_3[Fe(CN)_6]$: 10^{-4}m

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_R (IV);
λmax = 520 mμ
T = 22°C

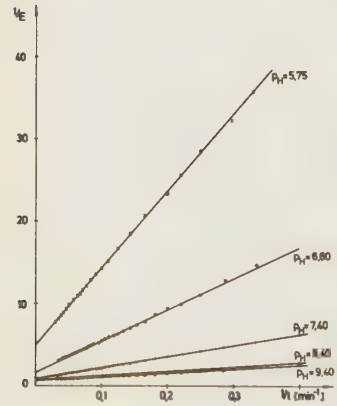


Abb.10: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k'_V,
λmax = 585 mμ
T = 22°C
(II) = 10^{-4}m,
$K_3[Fe(CN)_6]$ = 10^{-4}m

die Konzentration an violettem Produkt ein Maximum erreicht, dessen Extinktion bei 520 mμ während der ersten 20 Minuten kaum 5 % der Gesamtextinktion übersteigt. Seine Extinktion wurde daher vernachlässigt und die Gesamtextinktion bei 520 mμ gleich der Radikalextinktion gesetzt.

Wertet man die zeitliche Abnahme der 520 mμ-Bande von (IV) in der gleichen Weise wie bei (III) nach Gl. 18b) aus, so erhält man wieder im gesamten untersuchten pH-Bereich von 4,5 - 11 einen linearen $E^{-1}(t)$-Zusammenhang (Abb. 9a+b). Gelegentlich treten auch Knicke nach oben oder unten auf, diese sind aber nie reproduzierbar und stets nur geringfügig ausgeprägt.
Tab. 6) zeigt die daraus nach Gl. 18b) berechneten Werte der Radikalgleichgewichtskonzentration R_o, der Geschwindigkeitskonstanten k_R und zum Vergleich dazu die bei der Primäroxydation (Strömungsverfahren, Kap. C2 und F1) aus den Grenzwerten der Extinktion errechneten R_o-Werte. (Die hier R_o bezeichnete Grösse entspricht R_∞ in Kap. C).
Die R_o-Werte der Spalte drei steigen mit dem pH-Wert kontinuierlich an und nähern sich bei hohen pH-Werten dem Grenzwert von $Ox_o = 5 \cdot 10^{-4}$ m, der Einwaage an $K_3[Fe(CN)_6]$. Dagegen steigen die R_o-Werte der Spalten 4 und 7 nicht kontinuierlich an, sondern nehmen meist bei hohen pH-Werten wieder ab. Nach Gl. 19) lässt sich aus R_o die Redoxgleichgewichtskonstante K_{Ox} errechnen; mit einer grossen Anzahl von Messwerten entsprechend denen der Spalte 3 und denen bei niederen und mittleren pH-Werten der Spalten 4 und 7 erhält man als Mittelwert (mit einem mittleren Fehler des Mittelwerts)

$$K_{Ox}\ (11) = (5{,}7 \pm 0{,}6) \cdot 10^3$$

Mit diesem K_{Ox} wurden zum Vergleich die Spalten 2 und 6 errechnet. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten k_R sind von Messreihe zu Messreihe sehr verschieden, innerhalb jeder Messreihe aber ziemlich einheitlich. Änderung der äusseren Bedingungen, wie Lichteinfluss, Absolutkonzentration und Wechsel des Puffers, hat keinen eindeutigen

pH	$[R_o]$ ber. aus K_{Ox}	$[R_o]$ gem. Prim. Ox.	$[R_o]$ gem. Rad.abn.	k_R [l/Mol min]	$[R_o]$ ber. aus K_{Ox}	$[R_o]$ gem. Rad.abn.	k_R [l/Mol min]
4,55	$0{,}53 \cdot 10^{-4}$	-	$0{,}57 \cdot 10^{4}$	390	$1{,}53 \cdot 10^{-4}$	$1{,}50 \cdot 10^{-4}$	90
5,00	0,83 "	-	0,90 "	290	2,25 "	2,35 "	125
5,85	1,71 "	$1{,}86 \cdot 10^{4}$	1,80 "	110	3,87 "	4,00 "	105
6,15	2,12 "	1,69 "	2,18 "	84	4,15 "	3,88 "	95
6,85	3,10 "	2,93 "	3,18 "	105	4,80 "	4,82 "	132
7,15	3,50 "	3,67 "	3,57 "	102	4,90 "	4,85 "	111
7,85	4,20 "	3,97 "	4,25 "	139	4,95 "	4,75 "	117
8,30	4,50 "	4,19 "	4,70 "	130	4,98 "	4,72 "	115
8,75	4,67 "	4,62 "	4,00 "	165	5,00 "	4,47 "	135
9,35	4,80 "	4,82 "	4,20 "	200	5,00 "	4,75 "	144
9,80	4,88 "	4,90 "	4,57 "	250	5,00 "	4,68 "	135
10,50	4,93 "	-	4,32 "	800	5,00 "	4,80 "	275
	(II) : $K_3[Fe(CN)_6]$ = 1 : 1 (II = $5 \cdot 10^{-4}$ m)				(II) : $K_3[Fe(CN)_6]$ = 10 : 1 (II = $5 \cdot 10^{-3}$ m)		

Tab. 6: Radikalgleichgewichtkonzentrationen R_o (IV) aus Messungen der Primäroxydation und der Radikalabnahme, Geschwindigkeitskonstanten k_R der Radikalabnahme bei verschiedenen pH-Werten und Konzentrationsverhältnissen (II) : $K_3[Fe(CN)_6]$.
Die berechneten R_o-Werte wurden mit $K_{Ox} = (5{,}7 \pm 0{,}6) \cdot 10^{3}$ nach Gl. 19) ermittelt.

Einfluss auf k_R. Dagegen ist das Verhältnis (II) : Ox von erheblichem Einfluss auf k_R: bei äquimolaren Ausgangskonzentrationen erhalten wir für niedere pH-Werte hohe k_R-Werte, im mittleren pH-Bereich geht k_R durch ein Minimum und steigt in alkalischer Lösung wieder an. Durch Überschuss von (II) über Ox wird die Reaktion in saurer und alkalischer Lösung stark verzögert, ist in neutraler Lösung aber ohne nennenswerten Einfluss auf k_R (Abb. 10b).
In diesem mittleren pH-Bereich liegt k_R unabhängig von den äusseren Bedingungen und vom Konzentrationsverhältnis bei $k_R \approx 125$ l/Mol min und ist damit um den Faktor 100 - 250 mal langsamer als der entsprechende Wert bei (III).
Der einfachste denkbare Fall des Entstehens der violetten Substanz ist ihre Bildung aus zwei Radikalen R:

$$2\ R \xrightarrow{k_R} V$$

(Der Mechanismus der Reaktion soll erst später diskutiert werden.)

Es gilt dann:

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{dR}{dt} = k_V'\ R^2 ; (k_V' = \frac{k_R}{2})$$

mit der stöchiometrischen Beziehung $(R + 2V) = R_o$ folgt:

$$\frac{dV}{dt} = 4\ k_V'\ (V - \frac{R_o}{2})^2$$

daraus durch Integration:

$$\frac{1}{\frac{R_o}{2} - V} - \frac{2}{R_o} = 4\ k_V' t$$

und nach mehrmaligem Umformen:

$$\frac{1}{V} = \frac{2}{R_o} + \frac{1}{R_o^2\ k_V'} \cdot \frac{1}{t} \qquad (20a)$$

bzw. mit $E_V = \varepsilon_V [V] d$:

$$\frac{1}{E_V} = \frac{2}{\varepsilon_V\ R_o d} + \frac{1}{\varepsilon_V\ R_o^2 d\ k_V'} \cdot \frac{1}{t} \qquad (20b)$$

Obwohl die Radikalabsorption bei 585 mμ sehr klein ist, kann sie gegenüber der nicht sehr grossen Extinktion des violetten Produkts bei 585 mμ nicht vernachlässigt werden. Die Radikalextinktion bei 585 mμ wurde daher als Korrekturgrösse eingeführt: durch Rückextrapolation von E(520 mμ) und E(585 mμ) auf t = 0 erhält man $E_o(520)$ und $E_o(585)$, die reinen Radikalextinktionen bei diesen Wellenlängen.

$$\text{Mit } \frac{E_o(520)}{E_o(585)} = \frac{\varepsilon_R(520)}{\varepsilon_R(585)} = \frac{5075}{\varepsilon_R(585)}$$

lässt sich daraus $\varepsilon_R(585)$ = 38 l/Mol cm bestimmen. Mit der auf E(585 mμ) bezogenen Gl. 18b), $E_o(585)$ und dem bei 520 mμ bestimmten k_R erhält man für jede beliebige Zeit t die Radikalextinktion E(585), die von der Gesamtextinktion bei 585 mμ abgezogen wird und so die Extinktion des violetten Oxydationsprodukts allein ergibt.
Beim Auftragen der korrigierten E_V^{-1}-Werte gegen t^{-1} erhält man Geraden (Abb. 10); da R_o aus Gleichung 19 bekannt ist, lassen sich aus Ordinatenabschnitt und Steigung ε_V und k_V' bestimmen. (Bei höheren pH-Werten biegen die Geraden für $t^{-1} \longrightarrow o$ leicht nach grösseren E_V^{-1}-Werten ab, hierbei handelt es sich um die als Folgereaktion langsam einsetzende Zersetzung von V.)
Da die k_R-Werte der Gl. 18b) sich wegen ihrer schlechten Reproduzierbarkeit nur schwer mit den k_V'-Werten der Gl. 20b) vergleichen lassen, wurden ergänzende Messungen bei pH = 6,9 und 9,2 durchgeführt, indem das Verschwinden von R bei 520mμ und das Entstehen von V bei 585 mμ gleichzeitig und in der gleichen Küvette durch schnellen Wechsel der Wellenlängen gemessen wurde, s. Tab. 7), Spalte 6 und 7. Hierdurch wird allerdings ein weiterer Fehler in die Messungen eingebracht, da durch die sehr unterschiedlichen Extinktionswerte bei 520 und 585 mμ die Einwaagen an (II) und Ox so gewählt werden müssen, dass E_{520} gerade noch unterhalb der oberen Messbe-

pH	R_o	$(1/E)_o$	tg α	ε_V Gl. 20b)	k'_V [l/Mol min] 20b)	k_R [l/Mol min] 18b)	m 20c)	k_V [l/Mol min] 20d)
5,75	$1,59 \cdot 10^{-4}$	5,0	92,5	1260	170	-	26,2	13,0
6,10	2,05 "	3,5	98,8	1395	87	-	23,7	7,3
6,30	2,33 "	2,0	30,4	2140	141	-	15,4	18,3
6,60	2,77 "	1,65	38,2	2185	78	-	15,1	10,5
6,90	1,58 "	2,3	49,7	2750	147	149	12,0	25,6
7,10	3,44 "	1,00	19,6	2910	74	-	11,4	17,9
7,40	3,87 "	o,86	13,3	3080	86	-	11,0	15,2
7,40	3,87 "	0,73	9,74	3540	97	-	9,3	20,8
7,70	4,06 "	0,70	10,0	3520	86	-	9,4	18,4
7,70	4,06 "	0,73	5,90	3380	153	-	9,8	31,1
8,00	4,31 "	0,62	7,81	3740	92	-	8,8	20,8
8,40	4,54 "	0,60	5,41	3680	122	-	9,0	27,2
8,45	4,56 "	0,60	5,75	3670	115	-	9,0	25,3
9,00	4,75 "	0,60	4,81	3510	126	-	9,4	27,9
9,20	4,79 "	0,57	4,46	3660	134	-	9,0	29,7
9,40	1,75 "	1,80	22,4	3200	230	227	10,4	22,2
9,40	4,83 "	0,55	4,79	3760	119	-	8,8	27,2

Tab. 7: Geschwindigkeitskonstanten k'_V, k_R und k_V, scheinbare Extinktionskoeffizienten ε_V und stöchiometrische Faktoren m von V (gemessen bei λmax = 585 mμ, d = 2 cm, T = 22°C) in Abhängigkeit von pH und Radikalgleichgewichtskonzentration R_o.

reichsgrenze (E = 2) des Spektralphotometers liegt (Fehler durch starkes Rauschen im Photomultiplier), E_{585} aber immer noch recht klein ist. ($0{,}05 < E_{585} < 0{,}35$) (geringe Ablesegenauigkeit, stark ins Gewicht fallende Küvettenfehler).
Tab. 7) zeigt die für V erhaltenen Messwerte ε_V und k_V' : ε_V steigt mit dem pH-Wert und geht oberhalb pH = 8 gegen einen Grenzwert nahe 3600 [cm^2/millimol], k_V' hat die ähnliche pH-Abhängigkeit wie k_R, es gilt aber offensichtlich nicht $k_V \approx k_R/2$ (Herleitung der Gl. 20), sondern $k_V' \approx k_R$ (vergl. die zusammengehörigen Messwerte bei pH = 6,9 und 9,2).

ε_V liegt stets wesentlich tiefer als das in D5 errechnete $\varepsilon_V(585) \approx 16500$ (die Spektren in $CHCl_3$, CH_3OH und CH_3OH/H_2O sind fast gleich). An einem (V + P)-Gemisch wurde im Bereich pH = 6 - 9 praktisch keine pH-Abhängigkeit der Extinktion gefunden (eine methanolische (V + P)-Lösung wurde jeweils mit der entsprechenden wässrigen Pufferlösung verdünnt, die Messergebnisse können aber leicht verfälscht werden, wenn noch während der Messung das schwerlösliche (V + P) auszufallen beginnt, oder bei höheren pH-Werten die langsame, irreversible Zersetzung von V einsetzt).
Es empfiehlt sich daher, Gl. 20b) den Messergebnissen empirisch anzupassen:

$$\frac{1}{E_V} = \frac{m}{\varepsilon_V R_o d} + \frac{m/2}{\varepsilon_V R_o^2 d\, k_R} \cdot \frac{1}{t} \qquad (20c)$$

mit den Definitionen:

$$\varepsilon_V = 16500\ [cm^2/millimol];\quad \frac{dR}{dt} = -k_R R^2;\quad \frac{dV}{dt} = \frac{2k_R}{m} R^2;\quad R_o - R = mV$$

oder in der folgenden Art:

$$\frac{1}{E_V} = \frac{m}{\varepsilon_V R_o d} + \frac{1}{\varepsilon_V R_o^2\, d\, k_V} \cdot \frac{1}{t} \qquad (20d)$$

mit den Definitionen:

$\varepsilon_V = 16500$ [cm²/millimol]; $\frac{dR}{dt} = -k_R R^2$; $\frac{dV}{dt} = k_V R^2$; $R_o - R = mV$

Gl. 20c) und 20d) sind nur unterschiedliche Schreibweisen und experimentell in Bezug auf k_V und k_R nicht zu unterscheiden, da natürlich gilt:

$$k_V(20d) = \frac{2\ k_R(20c)}{m} = \frac{1}{\varepsilon_V\ R_o^2\ d \cdot tg\ \alpha}$$

Aus dem Ordinatenabschnitt $(1/E)_o$ erhält man nach 20c) oder 20d) den stöchiometrischen Faktor m der Tab. 7), er nimmt mit wachsendem pH ab und geht gegen einen Grenzwert von $m \approx 9$ d.h. die Stöchiometrie der Gesamtreaktion ist pH-abhängig, im Grenzfall werden während der Bildung eines Mols V neun Mole R verbraucht. Da im untersuchten pH- und Zeit-Bereich V und P stabil gegen $H^{\oplus}$ und $OH^{\ominus}$ sind, muss die pH-Abhängigkeit der Stöchiometrie schon vor der endgültigen Bildung von V und P auftreten.
Mit m erhält man schliesslich aus Gl. 20d) k_V, dieses wurde ebenfalls in Tab. 7) aufgenommen.

2. Formale Behandlung des Reaktionsmechanismus; isosbestische Punkte bei Folgereaktionen

In den folgenden Kapiteln wird gezeigt werden, dass das in H_2O schwerlösliche violette Oxydationsprodukt aus zwei Substanzen P und V besteht (Kap. E1), die zusammen 50 Gew. % der eingesetzten (II)-Menge ausmachen (Kap. F2) und dass der P-Anteil in (V + P) das 2 - 3 fache des V-Anteils beträgt (Kap. E5), P also mindestens 30 % der Gesamtausbeute beträgt. Wegen des höheren P-Anteils gegenüber V können P und V nur gleichzeitig entstehen, da z.B. die langsame Zersetzungsreaktion von V bei höheren pH-Werten zu wenig P ergeben würde; ausserdem sieht man in den Abb. 8), dass gleichzeitig mit dem Entstehen der V-Bande ($\lambda max = 585$ mμ) auch in der Nähe von 275 mμ eine neue Bande entsteht, das Absorptionsmaximum von P liegt in organischen Lösungsmitteln

bei $\lambda max = 280$ mμ.
Aus den kinetischen Messungen folgt, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zwei Radikale miteinander reagieren, und dass V aus einer ebensolchen Reaktion hervorgeht. Da V nur etwa 20 % der Gesamtausbeute beträgt, erheben sich damit sofort die Fragen: ist P das Folgeprodukt einer schnellen Zersetzungsreaktion (im Gegensatz zur oben diskutierten langsamen) von V, oder sind P und V Parallelprodukte, und wenn letzteres zutrifft, verzweigt sich die Reaktion im oder nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt? Es soll zuerst die Möglichkeit einer Folgereaktion $V \longrightarrow P$ diskutiert werden.
Wir erhalten beim Abreagieren von (IV) vier isosbestische Punkte. Im allgemeinen findet man für Folgereaktionen keine isosbestischen Punkte, dagegen für Parallelreaktionen, wenn das Konzentrationsverhältnis der Endprodukte während der ganzen Reaktionsdauer konstant bleibt (Parallelreaktionen gleicher Ordnung). Da wir es hier sicher auch mit Folgereaktionen zu tun haben, soll untersucht werden, unter welchen Bedingungen bei Folgereaktionen isosbestische Punkte auftreten.
Wir betrachten das allgemeine Reaktionsschema:

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Z + C$$

$$Z + D \xrightarrow{k_2} X + Y$$

Die kinetischen Beziehungen lauten:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{dB}{dt} = -\frac{dC}{dt} = -k_1AB + k_{-1}CZ$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{dY}{dt} = -\frac{dD}{dt} = + k_2DZ$$

$$\frac{dZ}{dt} = k_1AB - k_{-1}CZ - k_2DZ = -\left(\frac{dA}{dt} + \frac{dX}{dt}\right)$$

Für die Gesamtextinktion (auf die Einheit der Schichtdicke, d = 1 cm, bezogen) ergibt sich nach Lambert-Beer:

$$E = \varepsilon_A A + \varepsilon_B B + \varepsilon_Z Z + \varepsilon_C C + \varepsilon_D D + \varepsilon_X X + \varepsilon_Y Y$$

Ein isosbestischer Punkt liegt dann vor, wenn

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_\lambda = 0 \quad \text{gilt. Daraus folgt:}$$

$$0 = \varepsilon_A \left(\frac{dA}{dt}\right) + \varepsilon_B \left(\frac{dB}{dt}\right) + \varepsilon_Z \left(\frac{dZ}{dt}\right) + \varepsilon_C \left(\frac{dC}{dt}\right) + \varepsilon_D \left(\frac{dD}{dt}\right) + \varepsilon_X \left(\frac{dX}{dt}\right) + \varepsilon_Y \left(\frac{dY}{dt}\right)$$

und mit den kinetischen Beziehungen:

$$\frac{dZ}{dt} = \text{const.} \cdot \frac{dX}{dt} \qquad (21a)$$

mit

$$\text{const.} = \frac{\varepsilon_X + \varepsilon_Y + \varepsilon_C - \varepsilon_A - \varepsilon_B - \varepsilon_D}{\varepsilon_A + \varepsilon_B - \varepsilon_C - \varepsilon_Z} \qquad (21b)$$

Die Beziehung 21a) ist aber kinetisch nur in zweifacher Weise möglich:

1. const. = 0, d.h. $\frac{dZ}{dt} = 0$

   wenn also Z ein sehr reaktives Zwischenprodukt darstellt und somit der quasi-stationäre Fall gegeben ist; aus 21b) folgt dann: $\varepsilon_A + \varepsilon_B + \varepsilon_D = \varepsilon_C + \varepsilon_X + \varepsilon_Y$

2. const. = -1, d.h. $\left(\frac{dZ}{dt} = k_1 AB - k_{-1} CZ - \frac{dX}{dt}\right)$

   wenn $k_1 AB \approx k_{-1} CZ$, also die erste Reaktion während der gesamten Reaktionszeit sich stets im Gleichgewicht befindet, aus 21b) folgt hier: $\varepsilon_Z + \varepsilon_D = \varepsilon_X + \varepsilon_Y$

Allgemein kann man hieraus schliessen, dass bei Folgereaktionen isosbestische Punkte nur dann existieren, wenn die Reaktionsfolge ausschliesslich über Gleichgewichtsschritte

oder quasi-stationäre Zustände abläuft. Aus 21b) lassen sich bei bekanntem Mechanismus und bekannten Extinktionskoeffizienten der Ausgangsstoffe die Extinktionskoeffizienten nicht isolierter Endprodukte berechnen, bzw. wenn alle ε_i bekannt sind, Rückschlüsse auf den Mechanismus ziehen.
Das Auftreten von isosbestischen Punkten in unserem Fall zeigt, dass erstens das primäre Redoxgleichgewicht

$$Ph^{\ominus} + Ox \rightleftharpoons R + Red^{\ominus}$$

stets eingestellt bleibt und dass zweitens die Endprodukte der Oxydation entweder direkt oder nur über quasi-stationäre Zustände aus R entstehen. Da V während des Auftretens der isosbestischen Punkte sicher nicht stationär ist und ein Gleichgewicht zwischen V und P ausgeschlossen werden kann (irreversible Zersetzung von V ohne Verschwinden von P, s. Kap. E3), folgt daraus sofort, dass P kein Folgeprodukt von V sein kann.

Erst nach längeren Zeiten, höheren pH-Werten und grösseren Ph : Ox-Konzentrationsverhältnissen werden Folgereaktionen vorherrschend, so dass die Bedingung der Quasi-Stationarität für alle Folgeschritte nicht mehr erfüllt ist, d.h. erst dann wird die violette Substanz zu einem nicht-stationären Zwischenprodukt, die Spektralkurven verlassen die isosbestischen Punkte.
Somit können P und V nur Parallelprodukte sein. Wir haben eine grosse Zahl von Modellreaktionen durchgerechnet, um zu sehen, welches Modell die experimentellen Befunde am ehesten befriedigt. Insbesondere muss gelten, dass der nach Gl. 20c) bestimmte k_R-Wert gleich dem der Gleichung 18) wird. Diese Bedingung ist nur selten erfüllt. Die Berechnung gestaltet sich einfach, da für alle Zwischenprodukte Quasi-Stationarität angenommen werden kann.
Solange die Struktur von V noch nicht geklärt ist, kann über seinen Bildungsmechanismus nur wenig gesagt werden. Es können höchstens einige Mechanismen ausgeschlossen werden, bzw. andere als möglich betrachtet werden (da die Mechanismen nur Modelle darstellen, spielt es keine Rolle, dass aus chemischen

Gründen die Reaktionen in Wirklichkeit komplizierter verlaufen müssen).

z.B. entfallen alle Mechanismen wie

$$2\ R \longrightarrow X \longrightarrow V + P$$

$$2\ R \xrightarrow{k_V} V, \quad 2\ R \xrightarrow{k_P} P$$

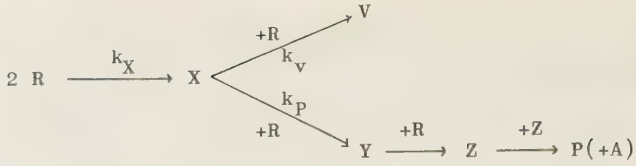
$$2\ R \longrightarrow X \xrightarrow{k_V} V, \quad X \xrightarrow{k_P} P$$

$$2\ R \longrightarrow (X + Y), \quad (X + Y) \xrightarrow{k_V} V, \quad (X + Y) \xrightarrow{k_P} P$$

da sie nicht die Bedingung des gleichen k_R nach Gl. 18) und 20c) erfüllen und im ersten und letzten überdies keine pH-abhängige Stöchiometrie auftritt (selbst wenn k_V und k_P unterschiedliche Funktionen des pH sind, kann im letzten Fall nie mehr X abreagieren, als Y neben X gebildet wurde).

Gleiches k_R nach Gl. 18) und 20c) ist stets nur dann erfüllt, wenn gilt: $k_P > k_V$, und wenn an der Bildung von P (und weiterer Nebenprodukte) mindestens doppelt soviel Moleküle R beteiligt sind wie an der von V:

$$2\ R \longrightarrow X \xrightarrow{+X,\ k_V} V, \quad X \xrightarrow{+X,\ k_P} Y \xrightarrow{+Y} P$$



Der erste Mechanismus ist unwahrscheinlich, da sehr reaktive und daher nur in geringer Konzentration vorhandene Zwischenprodukte mehrfach mit sich selbst reagieren müssen. Für den zweiten Mechanismus erhält man

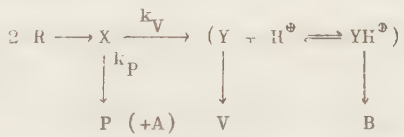
$$\frac{1}{E_R} = \frac{1}{E_o} + \frac{(3 + 4\frac{k_P}{k_V})k_X}{2(1 + \frac{k_P}{k_V})\varepsilon_R d} \cdot t \qquad \text{und}$$

$$\frac{1}{E_V} = \frac{(3 + 8\frac{k_P}{k_V})k_X}{\varepsilon_V R_o d} + \frac{\frac{1}{2}(3 + 8\frac{k_P}{k_V})}{\varepsilon_V R_o^2 d \frac{(3 + 8\frac{k_P}{k_V})k_X}{4(1 + \frac{k_P}{k_V})}} \cdot \frac{1}{t} \qquad (22)$$

$$\text{mit } k_R(\text{Gl. } 18) = \frac{(3 + 4\frac{k_P}{k_V})}{2(1 + \frac{k_P}{k_V})} k_X \;,\; k_R(\text{Gl.}20c) = \frac{(3 + 8\frac{k_P}{k_V})}{4(1 + \frac{k_P}{k_V})} k_X$$

$$m = (3 + 8\frac{k_P}{k_V})$$

und für $k_P > k_V$ erhält man k_R(Gl. 18) $\approx k_R$(Gl. 20c). Je mehr Moleküle R an der Bildung von P, relativ zur Bildung von V, beteiligt sind, umso näher kann $k_P/k_V \approx 1$ sein. In unserem Falle sind beide Bedingungen erfüllt, da an der P-Bildung mindestens fünf Radikale (M_P = 830), an der V-Bildung höchstens zwei (M_V = 260 $\pm$ 70) beteiligt sind, und V höchstens 20 % der Gesamtausbeute ausmacht (C_P/C_V = 2,3 $\pm$ 0,5, (V + P) = 50 % der Gesamtausbeute) (s. Kap. E5 und F2).
Da die Stöchiometrie pH-unabhängig ist (m in Tab. 7), muss irgendwo im Verlauf der Reaktion eine pH-abhängige Verzweigung eintreten:



und der stöchiometrische Faktor m bei pH = 8 seinen Grenzwert erreicht hat, muss das Zwischenprodukt Y eine protolytische Reaktion eingehen, deren p_K bei p_K = 6,5 - 7 liegt.

Auf S.42 wurde erwähnt, dass man aus dem Extinktionskoeffizientenverhältnis am isosbestischen Punkt ebenfalls Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus ziehen kann. So erhält man für den oben angegebenen Mechanismus (als Beispiel) (Gl. 22) aus

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_\lambda = 0, \text{ wenn alle } \varepsilon_i = 0 \text{ ausser } i = R \text{ und } i = V$$

(was bei uns am langwelligsten isosbestischen Punkt, λ = 542 mμ, zutrifft):

$$\varepsilon_V/\varepsilon_R = (3 + 4\,\frac{k_P}{k_V}) \approx m/2$$

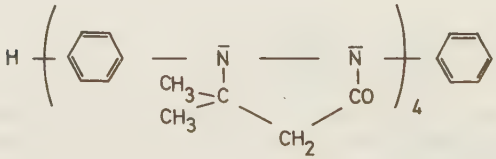
Experimentell finden wir $24 > m > 9$ (Tab. 7) und $\varepsilon_V/\varepsilon_R \approx 9 \pm 2$ (Tab.10). Grössenordnungsmässig ist also Übereinstimmung

vorhanden. Da aber k_P/k_V entspr. m eine Funktion des pH ist und ε_V und ε_R Naturkonstanten bei λ = const. sind, müsste sich die Lage des i.P. bezüglich seiner Wellenlänge entspr. $\varepsilon_V/\varepsilon_R$ (pH) ändern. Eine solche Verschiebung des i.P. wurde aber praktisch nicht gefunden. Man muss aber bedenken, dass der langwelligste i.P. (λ = 542 mμ) auf der äusserst steilen Flanke der Radikalbande (λmax = 520 mμ) liegt und somit eine grosse Änderung des Verhältnisses $\varepsilon_V/\varepsilon_R$ nur eine geringfügige Verschiebung der Wellenlänge des i.P. bewirkt. Man erhält also aus dem Verhältnis $\varepsilon_V/\varepsilon_R$ nur dann eine wirklich brauchbare Information, wenn ein Spektralgerät hoher Auflösung und Genauigkeit auch in diesem Spektralbereich zur Verfügung steht.

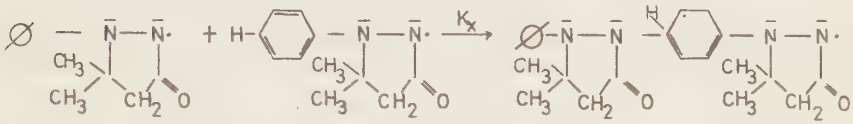
3. Chemische Aspekte des Reaktionsmechanismus:

Da die Struktur von V nicht bekannt ist, lässt sich seine chemische Entstehungsweise hier noch nicht diskutieren; wahrscheinlich aber kann der früher unternommene vorläufige Versuch einer Deutung als Charge-Transfer-Komplex zweier Radikale (IV) [18,19] nicht zutreffen, dem widersprechen die inzwischen gewonnenen Erkenntnisse über Radikalcharakter (hohe Spinkonzentration), Molgewicht, NH-Gruppe im Molekül und die pH-Abhängigkeit seiner Bildung aus R (IV). Der aus der Hypothese des CT-Komplexes entwickelte Oxydationsmechanismus von (I) und (II) [19] kann dann ebenfalls nicht stimmen.

P ist ein Polymeres von (IV) folgender Struktur (Kap. E7):

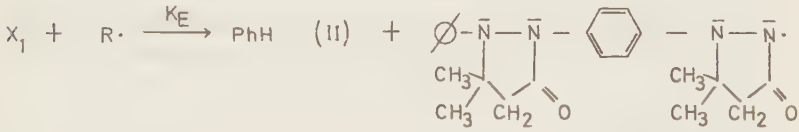


Da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt offensichtlich im Zusammentreten zweier Radikale R (IV) besteht, lässt sich dieser wahrscheinlich folgender massen formulieren [20]:



(X1)

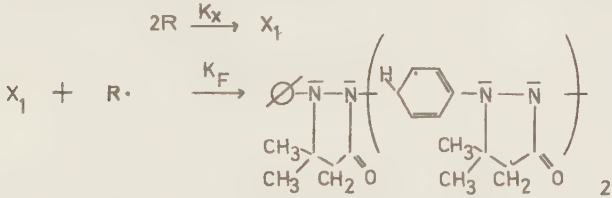
und man sollte annehmen, dass dieses sicher instabile Zwischenprodukt (X_1) mit dem in grossem Überschuss vorhandenen R (IV) sich stabilisiert zu



(R2)

usw. Es ist aber nicht einzusehen, warum R_2 usw. so wesentlich instabiler sein sollte als R , damit es nur als quasistationäres Zwischenprodukt auftritt und somit isosbestische Punkte gefunden werden.

Der Reaktionsmechanismus sollte daher so formuliert werden:



(X2)

bis schliesslich im Kettenabbruch irgendwie C_6H_5 angelagert wird und aus diesem Zwischenprodukt endlich die drei H-Atome eliminiert werden:

$$X_3 - \varnothing + 3\ R \xrightarrow{k_E} P + 3\ PhH$$

Dieser Mechanismus wäre dann möglich, wenn gälte

$$k_F \gg k_E \gg k_X$$

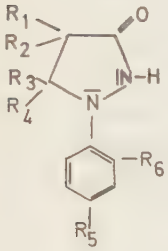
Es ist leicht einzusehen, dass X_1 usw. instabiler sind als R, da ihnen die Mesomerie mit einem vollaromatischen System fehlt (das ESR-Spektrum von R [5)8)9)12)] zeigt so viele Linien, dass eine solche dort vorhanden sein muss), andererseits ist die Eliminierung von H durch R aus X_1, X_2 usw. sterisch stark behindert, wie das Modell zeigt.
Unklar bleibt bei diesem Mechanismus, warum das Produkt P mit dem Molekulargewicht M_P = 830 so bevorzugt ist, während normalerweise bei Kettenreaktionen eine statistische Verteilung verschiedener Polymerisationsgrade gefunden wird.
Ein Kettenmolekül mit der Struktur von P kann natürlich eine ganze Reihe entweder mehr zick-zack-förmig gestreckter (im Grenzfall entsprechend einer all-trans-Struktur) oder mehr kreisförmig geschlossener (im Grenzfall entsprechend einer all-cis-Struktur) Konformationen einnehmen. Ist eine solche Konformation allerdings einmal festgelegt, wird sie sich nur noch unter grossem Energieaufwand ändern lassen, da wegen grosser sterischer Hinderung benachbarter Phenylkerne und der Forderung nach möglichst guter Überlappung zwischen den aromatischen π-Elektronen und dem freien Elektronenpaar am Stickstoff (die wegen der sterischen Hinderung vermindert ist) eine Drehung um die $\varnothing$-N-Bindung praktisch unmöglich ist. Wäre eine "all-cis"-Konformation einmal festgelegt, so müsste das Molekül wendelförmigen Aufbau besitzen und bei einer Zusammensetzung aus vier R und einem Phenylrest (entsprechend P) wäre gerade die erste Windung vollendet, die endständigen Phenylkerne können planar

übereinander lagern. Am Kalottenmodell lässt sich allerdings Bevorzugung einer "all-cis"-Konformation weder kinetisch noch sterisch begründen. Ob eine Wechselwirkung zwischen den endständigen Phenylkernen und somit Fixierung ihrer Lage zueinander eintritt, ist natürlich ebenfalls fragwürdig, aber nicht ganz ausgeschlossen, da die Molgewichtsmessungen an P (Kap. E4) in Lösungsmitteln wie CCl_4 intermolekulare Assoziation aufzeigen und damit intramolekulare Wechselwirkung zumindest nicht von der Hand zu weisen ist.
Zur Frage des Kettenabbruchs: formal kommt es durch Reaktion mit einem Phenylradikal zum Abbruch der Reaktionskette. Es ist nicht ausgeschlossen, dass solche durch Nebenreaktionen im Reaktionsverlauf auftreten, wir konnten z.B. Benzol aus dem Reaktionsprodukt abtrennen (Kap. E2), während Lee [12] bei der Oxydation von 4,4-Dimethylphenidon u.a. Diphenyl fand.
Auch scheint 5,5-Dimethylphenidon selbst als Kettenabbruchmolekül zu wirken, denn die Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen mit pH-Werten kleiner als 6 und grösser als 9 wird durch Überschuss von (II) über $K_3[Fe(CN)_6]$ stark vermindert, und eine solche Verzögerung ist typisch für Kettenabbruchmoleküle: die Geschwindigkeit einer Kettenreaktion ist umgekehrt proportional einer Potenz der Geschwindigkeit des Kettenabbruchs. (II) ist zu reaktionsträge, um mit dem recht stabilen R zu reagieren, denn die Reaktionsordnung 2 mit gleichen Ausgangskonzentrationen bleibt unabhängig vom Verhältnis (II)/Ox erhalten. (II) fängt folglich wesentlich reaktivere Kettenträger als R ab, und diese Kettenträger müssen Zwischenprodukte von V und P sein, da im (II)-Überschuss bei k einem pH-Wert P oder V entsteht: die Lösung bleibt klar und ändert ihre Farbe innerhalb von 24 Stunden von orange über blassrosa nach blau bis grün. Der Kettenabbruch durch (II) führt also nicht zu P und V.

Gleichzeitig sind weitere Reaktionen beteiligt, denn wir haben gesehen, dass die Geschwindigkeitskonstanten k_R (IV) ausserordentlich schlecht reproduzierbar sind, ebenso wie k_R (III) [4)7)8)9)]. Ausserdem finden wir oft leichte Knicke

in den (E^{-1}) (t)-Geraden (Abb. 10a). Vergleich der Spalten 3 und 4 in Tab. 6) zeigt, dass die Primäroxydation von (II) noch einheitlich verläuft, denn die Gleichgewichtskonzentration R_o in Spalte 3 zeigt einen gleichmässigen Gang mit dem pH, sie erreicht bei hohem pH den Wert, den man mit der bei niederem pH errechneten Gleichgewichtskonstanten K_{Ox} (Gl. 19) erwartet. In Spalte 4 zeigen die aus der Radikalabnahme bestimmten R_o-Werte diesen Gang meist nicht mehr, sie nehmen oberhalb pH = 8 oft wieder ab. Dies bedeutet, dass zwischen der Einstellung des Redoxgleichgewichts (20 m sec bis einige Sekunden, je nach pH-Wert) und dem Beginn der Messung der Radikalabnahme (1 1/2 min nach Mischung) die Ursache für die Schwankungen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Abweichungen vom linearen (E^{-1}) (t)-Verlauf liegen müssen, denn beides wird ebenfalls bei pH > 8 besonders gross und häufig. Unterhalb pH = 8 sind sowohl die aus der Radikalabnahme bestimmten R_o-Werte wie auch die k_R-Werte besser, wenn auch beide nicht vollständig reproduzierbar. Da Licht, verschiedene Pufferlösungen und unterschiedliche Ionenstärke keinen reproduzierbaren Einfluss auf R_o und k_R ausüben, ist der Effekt nur durch O_2 zu erklären, obwohl wir uns bemüht haben, diesen soweit wie möglich auszuschliessen ($[O_2] < 5 \cdot 10^{-6}$m entspr. 5 % der (II)-Einwaage). Lee und Zahorian [21] sowie Brezina und Raithel [22] wiesen nach, dass (I) und (II) mit O_2 unter Bildung von H_2O_2 reagieren. Erstere konnten zwar nachweisen, dass O_2 selbst nicht mit dem Radikal (III) reagiert, aber wahrscheinlich reagiert H_2O_2 mit (I) unter Bildung bisher unbekannter, farbiger Reaktionsprodukte, mit (III) unter Bildung von 1-Phenyl-3-hydroxypyrazol (der endgültige Beweis dafür steht noch aus [21]). Wenn nun R (IV) mit H_2O_2 schneller reagiert als mit sich selbst und auch mit den Reaktionsprodukten von (II + H_2O_2) in einer Kettenreaktion, so kann es selbst bei nur spurenweise vorhandenem O_2 zu einer erheblichen Verminderung der R_o-Konzentration kommen, wenn man diese durch Rückextrapolation der langsamen Reaktion auf t = 0 bestimmt. Diese durch Nebenreaktionen erzeugten Produkte sind es wohl auch, die die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit so beeinflussen.

Es soll noch ein Vergleich gezogen werden mit den an Phenidon und seinen Substitutionsprodukten gemessenen [9] k_R-Werten (alle bei pH = 10):



Radikale von

<u>Phenidon (I)</u> $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=H$	k_R =	575 l/Mol sec
<u>5-Methylphenidon (VII)</u> $R_1=R_2=R_4=R_5=R_6=H$ $R_3 = CH_3$	=	1000 "
<u>4,4-Dimethylphenidon (V)</u> $R_3=R_4=R_5=R_6=H$ $R_1=R_2 = CH_3$	=	510 "
<u>4,4-Dimethyl-(p-methyl)-phenidon (VI)</u> $R_3=R_4=R_6=H$ $R_1=R_2=R_5\ CH_3$	=	222 "
<u>4,4-Dimethyl-(o-methyl)-phenidon (VIII)</u> $R_3=R_4=R_5=H$ $R_1=R_2=R_6 = CH_3$	=	412 "
<u>4-Methyl, 4-Hydroxy-methylphenidon (IX)</u> $R_3=R_4=R_5=R_6=H$ $R_1 = CH_3$, $R_2 = HO-CH_2$	=	97,5 "
<u>p-Äthylaminophenidon (X)</u> $R_1=R_2=R_3=R_4=R_6=H$ $R_5 = NH-C_2H_5$		$> 10^4$ "
<u>5,5-Dimethylphenidon (II)</u> $R_1=R_2=R_5=R_6=H$ $R_3=R_4 = CH_3$		$\approx$ 4 " ($\approx$ 250 l/Mol min bei pH = 10, diese Arbeit)

Diese Werte sind vergleichbar bis auf die der Radikale des 5,5-Dimethylphenidons (II) und der p-Äthylaminoverbindung (X), letzteres zeigt allerdings ein ganz anderes, mehr dem p-Phenylendiamin-Radikal ähnelndes Spektrum [9] und reagiert wahrscheinlich ganz anders weiter. Obwohl nur die Radikale von (I) und (VII) (ev. auch (X)) zum 1-Phenyl-3-hydroxypyrazol weiterreagieren können, scheint doch der erste, geschwindigkeitsbestimmende Schritt für alle bis auf (II) und (X) gleich zu sein, er besteht daher in einem Angriff auf das C-5-Atom. Durch eine Methylgruppe am gleichen C-Atom wird dieser Angriff erleichtert, d.h. der Übergangszustand zum nächstfolgenden Zwischenprodukt wird durch CH_3 stabilisiert (k_R (VII)).

Durch Substitution in 4-Stellung wird das C-5-Atom gegen diesen Angriff abgeschirmt, sterisch (V), eventuell auch elektrostatisch (IX) (Abstossung der elektronegativen N- und O-Atome des angreifenden Radikals). Substitution des Phenylkerns durch CH_3 stabilisiert das Radikal durch Hyperkonjugation, in o-Stellung (VIII) weniger als in p-Stellung (VI), ((VIII) ist entweder nicht ganz eben gebaut, oder die o-CH_3-Gruppe schirmt wieder den Angriff ab).

Bei zwei Methylgruppen am C-5-Atom (II) ist ein Angriff dort nicht möglich, es kommt daher zur Ausweichreaktion in p-Stellung, die zum P führt. Diese Reaktion läuft bei (I) parallel zur Hauptreaktion ebenfalls ab, aber wegen der um etwa 100 mal kleineren Geschwindigkeit nur in untergeordnetem Masse, V ist gerade noch nachweisbar. Erst bei pH = 11 und mit überschüssigem (I) über Ox erhält man mehr V, das dort aber schnell wieder verschwindet wegen der Reaktion mit $OH^{\ominus}$. Gekoppelt mit dem stärkeren Auftreten der V-Bande bei λmax = 585 mμ ist auch bei (I) das Auftreten einer Bande bei 280mμ, die im Gegensatz zur V-Bande aber nicht wieder verschwindet. Diese Bande ist wohl ebenfalls dem P entsprechenden Produkt zuzuordnen, sie lässt sich leicht unterscheiden, da das

Phenidon-Anion bei λmax = 267 mμ, das Anion des 1-Phenyl-3-hydroxypyrazols bei 294 mμ absorbieren und daher weit genug von der P-Bande bei 280 mμ entfernt liegen.

E Analytische Untersuchung der Oxydationsprodukte:

1. Messungen im sichtbaren und UV-Spektralbereich

Darstellung und Isolierung des violetten Gemisches werden in Kap. F2 beschrieben. Sein Elektronenspektrum (Abb.11a), b))) zeigt drei Hauptmaxima nahe 585 mμ, 355 und 280 mμ. Das Verhältnis der Bandenintensitäten bei 280 und 355 mμ ist bei verschieden dargestellten Präparaten ausserordentlich grossen Schwankungen unterworfen, während das Verhältnis der Bandenintensitäten bei 355 und 585 mμ wesentlich besser konstant ist. Lässt man eine Lösung der violetten Substanz in Alkohol, Äthylacetat oder Benzol mehrere Tage stehen, so nimmt die Absorptionsintensität oberhalb 330 mμ mit gleicher Geschwindigkeit ab, die Lösung entfärbt sich fast vollständig (Abb. 12)), während die Intensität der 280 mμ-Bande geringfügig ansteigt. Die Geschwindigkeit der Entfärbung ist sehr stark von der Lichteinwirkung abhängig. Das violette Oxydationsprodukt ist folglich nicht einheitlich, sondern aus mindestens zwei Komponenten zusammengesetzt, einer mehr oder weniger farblosen mit λmax = 280 mμ, und einer violetten mit λmax = 355 mμ und λmax = 585 mμ (mit Schulter (Bande) bei 550 (530) mμ). Bei der Darstellung mit $K_3[Fe(CN)_6]$ (H_2O, Zimmertemperatur) entsteht mehr violette Substanz als mit HgO (CCl_4, 76°C). Zur Vereinfachung soll in Zukunft die violette Substanz mit V, die farblose mit P (Polymeres) bezeichnet werden.

Es wurde bereits in Kap. D2) nachgewiesen, dass P kein Folgeprodukt von V sein kann, obwohl bei der Entfärbung der violetten Lösungen (Abb. 12)) die 280 mμ-Bande geringfügig ansteigt. Wenn P kein Folgeprodukt von V ist in Lösungen, die eine ganze Reihe möglicher Reaktionspartner enthalten, wird es sicher auch keines sein in Lösungen, die neben P und V nur noch das Lösungsmittel selbst enthalten.

Ausserdem beträgt das Molgewichtsverhältnis M_p/M_v nur ≈ 3, das Extinktionsverhältnis $\varepsilon_p^{(280)}/\varepsilon_v^{(280)}$ ist dagen wahr-

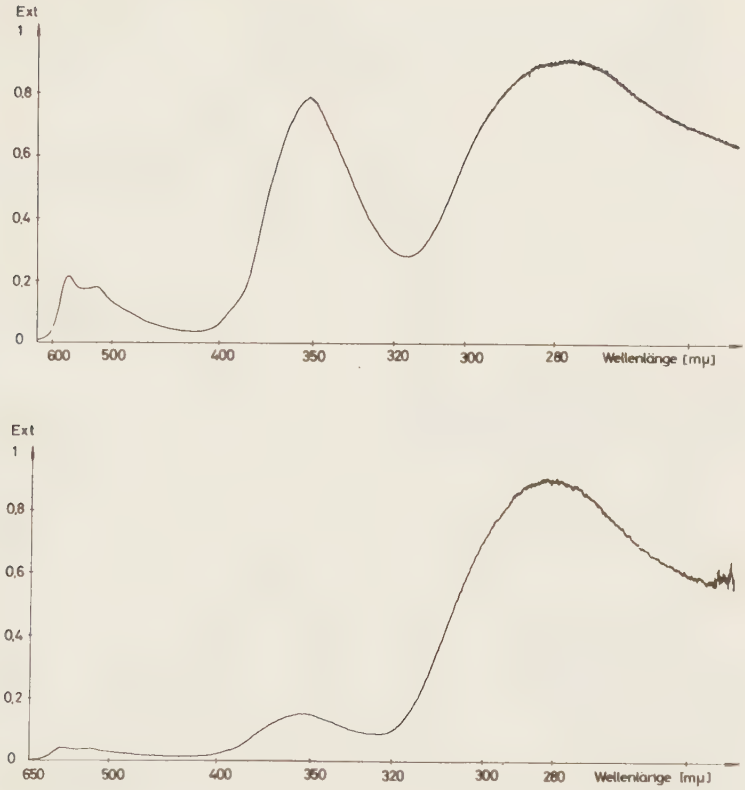
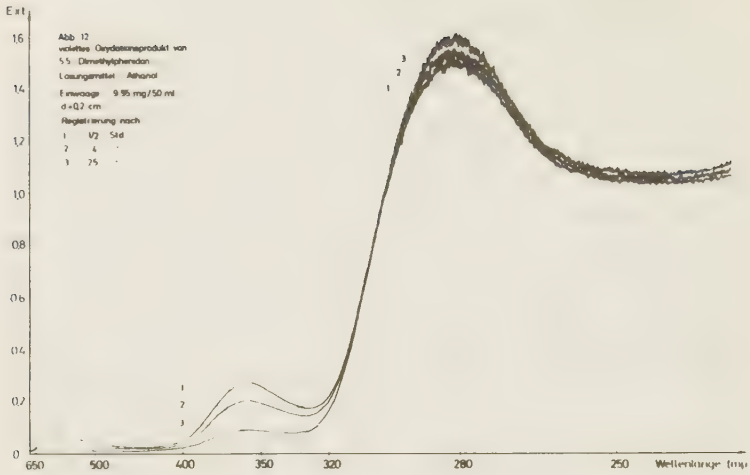
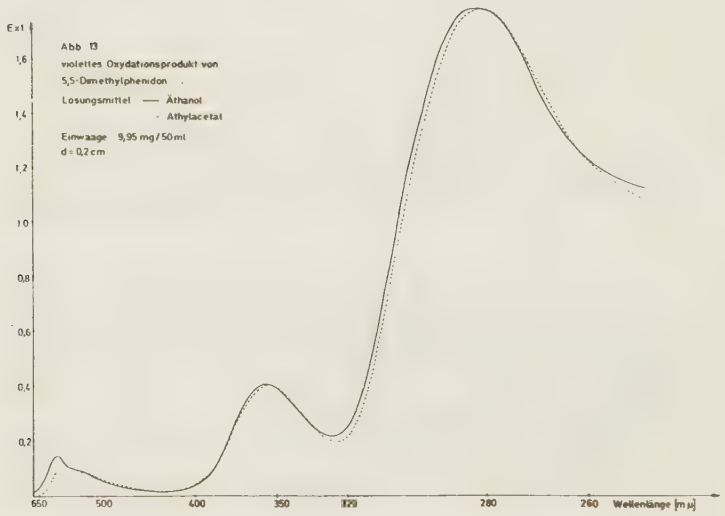


Abb. 11: violettes Oxydationsprodukt von 5,5-Dimethylphenidon
Lösungsmittel: Äthylacetat
dargestellt mit
a) $K_3[Fe(CN)_6]$ in H_2O, pH = 8,2
b) HgO in CCl_4


Ext
1,6
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0
Abb 12
violettes Oxydationsprodukt von
5,5-Dimethylphenidon
Losungsmittel Äthanol
Einwaage 9,95 mg/50 ml
d = 0,2 cm
Registrierung nach
1 1/2 Std
2 4 "
3 24 "
1
2
3
3
2
1
650
500
400
350
320
280
250
Wellenlänge [mμ]


Ext
1,6
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
Abb 13
violettes Oxydationsprodukt von
5,5-Dimethylphenidon
Losungsmittel —— Äthanol
- Äthylacetat
Einwaage 9,95 mg/50 ml
d = 0,2 cm
650
500
400
350
320
280
260
Wellenlänge [mμ]

scheinlich wesentlich grösser als 10 (Kap. E5), während in Abb. 12) die 280 mμ-Bande nur um ca. 7% zunimmt, wenn etwa 70% von V sich zersetzt haben. Auch dies macht eine Bildung von P aus V recht unwahrscheinlich.

Im Gemisch (V + P) sind Lage und Intensität der Banden bei 280 und 355 mμ vom Lösungsmittel ziemlich unabhängig, während die 585 mμ-Bande gegen Wechsel des Lösungsmittels sehr empfindlich ist (Abb. 13). Die Bandenlage steht in keinem eindeutigen Zusammenhang mit der Struktur des Lösungsmittels, die Intensität nimmt zu mit der Befähigung des Lösungsmittels, Wasserstoffbrücken zu bilden: sie ist am höchsten in Methanol und Chloroform, am niedrigsten in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, Acetonitril nimmt eine Mittelstellung ein, s. Tab. 8). Dementsprechend erscheint die 550 mμ-Bande in CH_3OH nur als Schulter, in CCl_4 als isolierte Bande bei 530 mμ, da deren Intensität ziemlich lösungsmittelunabhängig ist. Diese Unterschiede im Spektrum werden nur durch reversible Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, nicht durch eine eigentliche Reaktion hervorgerufen: löst man (V + P) in Äthanol, zieht vorsichtig das Lösungsmittel bis zur Trockne ab und nimmt in Äthylacetat auf, so erhält man das gleiche Spektrum wie von einer sofort in Äthylacetat gelösten Probe. Dampft man letztere ein und nimmt in Äthanol auf, so erhält man das rein äthanolische Spektrum. Zusätzlich kann es, besonders in Äthanol, zu einer wirklichen Reaktion kommen, wenn man beim Abziehen des Lösungsmittels zu stark erwärmt oder zu helles Licht einwirken lässt; aber dann nimmt nicht nur die 585 mμ-Bande, sondern auch die bei 355 mμ ab, und die ganze Bandenform (Intensitätsverhältnis der 585- und 550 (530) mμ-Bande) ist stets nur durch das Lösungsmittel gegeben, in dem die Substanz bei der Registrierung gelöst ist, nicht mit dem sie vorbehandelt wurde. Die 280 mμ-Bande bleibt in allen Fällen konstant.

Wir fanden in allen p.a.-Lösungsmitteln eine Abnahme des "scheinbaren Extinktionskoeffizienten" $\varepsilon = E/cd$ mit wachsender Konzentration c. In CH_3OH und $CHCl_3$ ist die Abnahme

stark, in CCl_4, CS_2 und CH_3CN schwach. Entfernt man aus dem käuflichen $CHCl_3$ das stabilisierende C_2H_5OH durch chromatographische Trennung in einer mit Al_2O_3 bas. beschickten Kolonne [23], so wird die ε(c)-Abhängigkeit geringer, sie verschwindet, wenn man CCl_4 und CS_2 durch Destillation über P_2O_5, bzw. CH_3CN mit KOH, Na_2CO_3 sicc. und zuletzt über $CaSO_4$ sicc. trocknet [24]. Offensichtlich sind geringe Wassermengen im Lösungsmittel für die ε(c)-Abhängigkeit verantwortlich. Zu Wasserstoffbrücken befähigte Lösungsmittel wie H_2O, ROH und $CHCl_3$ intensivieren also nicht nur die 585 mμ-Bande, sondern erzeugen auch eine c-Abhängigkeit ihres scheinbaren Extinktionskoeffizienten ε. Dies bedeutet, dass V in Lösungsmitteln ohne Befähigung zur Wasserstoffbrückenbildung und bei hoher Konzentration mit sich selbst Assoziate ausbildet, die in Lösungsmitteln mit H-Brücken und bei niedriger Konzentration zerfallen. Die Absorptionsintensität pro Einwaage steigt mit der Zahl der freien Moleküle. Tab. 8) zeigt die Ergebnisse, Abb. 14) die Abhängigkeit E/cd (c) in CH_3OH.

2. Versuche zur Trennung von V und P

Es wurde versucht, das Gemisch von V und P zu trennen. Als Merkmal für den Erfolg oder Misserfolg der Trennung wurde das Intensitätsverhältnis E_{280}/E_{355} im Elektronenbandenspektrum benutzt.

Versuche zur Trennung durch Umkristallisation misslangen. Das Gemisch ist in Wasser und Petroläther völlig unlöslich, in Alkoholen, CCl_4, $CHCl_3$, aromatischen Kohlenwasserstoffen, CS_2, Aceton, Dioxan, Tetrahydrofuran und Acetonitril ausserordentlich leicht löslich, sodass beim Abziehen des Lösungsmittels und Abkühlen die Substanz nicht ausfällt, sondern die Lösung zuerst nur syrupös und dann glasig erstarrt. Vorsichtiges Umfällen mit Petroläther aus einem guten Lösungsmittel ergibt keine Trennung. Etwas geringer als in den genannten Lösungsmitteln ist die Löslichkeit in aliphatischen Äthern, Äthylacetat und besonders in gut gekühltem Tetrachloräthylen. In letzterem fällt das Gemisch nach einiger

C* [Mol/l] [$\times 10^4$]	E/C für bei λmax=	CCl_4 580 [$\times 10^{-4}$]	CCl_4(n) 580 [$\times 10^{-4}$]	CS_2 591 [$\times 10^{-4}$]	CS_2(n) 591 [$\times 10^{-4}$]	Äth.ac. 575 [$\times 10^{-4}$]	CH_3CN 580 [$\times 10^{-4}$]	$CHCl_3$ 588 [$\times 10^{-4}$]	$CHCl_3$(n) 588 [$\times 10^{-4}$]	CH_3OH 585 mμ [$\times 10^{-4}$]
30		1,38	1,27	1,30	1,26	1,35	1,35	1,66	1,55	1,56
15		1,38	1,28	1,23	1,26	-	1,35	1,66	1,55	1,57
7,5		1,36	1,25	1,25	1,24	-	1,32	1,68	1,57	1,57
6		-	-	-	-	-	1,34	-	-	-
3,75		1,36	1,26	1,26	1,25	-	1,35	1,70	1,58	1,58
3		-	-	-	-	-	1,27	-	-	-
1,89		1,36	1,27	1,30	1,24	-	-	1,72	1,59	1,59
1,5		-	-	-	-	-	1,33	-	-	-
0,9		1,42	1,27	1,33	1,25	-	-	1,76	1,61	1,64
0,75		-	-	-	-	-	1,33	-	-	-
0,47		1,43	1,27	1,38	1,25	-	-	1,81	1,65	1,70
0,37		-	-	-	-	-	1,34	-	-	-
0,24		1,43	1,29	1,45	1,25	-	-	1,87	1,70	1,88

Tab. : λmax und Prüfung des Lambert-Beer'schen Gesetzes für die langwellige Bande von V in verschiedenen Lösungsmitteln, d = 1 cm. (n = nachgereinigt)

* Da nur die Änderung von E/c interessiert, wurde hier der Einfachheit halber das Präparat als einheitlich betrachtet und c auf das Molgewicht 189 des Radikals (IV) bezogen.

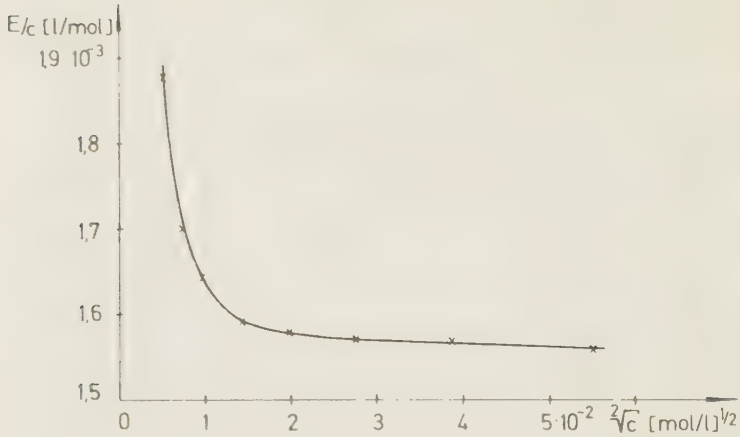


Abb. 14 : Prüfung des Lambert-Beer'schen Gesetzes für V in Methanol bei λmax = 585 mμ (c.s. Tab. 8)*). Die Darstellung entspricht dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz.

Zeit teilweise aus, eine Trennung oder Anreicherung ist ebenfalls nicht feststellbar.

Versuche zur elektrophoretischen Trennung schlugen fehl, da im elektrischen Feld keine Wanderung der violetten Schicht eintrat. V trägt demnach keine elektrische Ladung.

Anschliessend wurde versucht, das Gemisch durch Säulenchromatographie [23] an basischem, neutralem oder saurem Al_2O_3 zu trennen. Die drei verschiedenen Aluminiumoxide gaben keine charakteristischen Unterschiede, daher wurde vorwiegend neutrales Al_2O_3 verwendet. Mit dieser Methode kann eine gewisse Trennung erzielt werden. Das Kolonnenmaterial wurde in CCl_4 aufgeschlämmt und eine 1 m lange (Innendurchmesser 20 mm) Kolonne mit dem Brei gefüllt. (V + P) in CCl_4 auf die Kolonne aufgebracht und mit dem gleichen Lösungsmittel nachgewaschen, ergibt keine Wanderung der violetten Zone, das Eluat bleibt spektralrein. Äthylacetat als Elutionsmittel ergibt

eine sehr langsame Wanderung mit breiten, verwaschenen Zonen. Zur Beschleunigung und schärferen Trennung wurden dem Äthylacetat 1 - 10 % Äthanol zugesetzt, 1 - 2 % ergibt den besten Trenneffekt. Man erhält einen Vorlauf, in dem zuerst die charakteristischen Benzolbanden unterhalb 266 mμ, dann eine strukturlose Bande bei ca. 260 mμ erscheinen. Diese Fraktion geht allmählich über in eine weitere, die nur die charakteristische 280 mμ-Bande der Substanz P enthält. Auf diese Weise lässt sich P recht rein, allerdings nur in geringen Mengen erhalten; der Versuch beweist gleichzeitig, dass P weniger polar als V ist und leichter von der Oberfläche des Adsorbens verdrängt wird. Zur Isolierung von P wurde nicht diese, sondern die im nächsten Abschnitt beschriebene, höhere Ausbeuten liefernde Methode verwendet.

Auf die reine P-Fraktion (λmax = 280 mμ) folgt sehr schnell eine blutrote Fraktion, die bald von einer mehr violett gefärbten verdrängt wird. Beide Fraktionen enthalten die charakteristischen V-Banden (in Äthylacetat bei 575, 525 und 355 mμ), allerdings nicht im dem (V + P)-Rohprodukt entsprechenden Intensitätsverhältnis $\varepsilon_{575}/\varepsilon_{525}$ = 1,24: in der blutroten Fraktion beträgt $\varepsilon_{575}/\varepsilon_{525} \approx 0{,}83$, in der violetten $\varepsilon_{575}/\varepsilon_{525} \approx 1{,}05$, dieses Intensitätsverhältnis (1,05) bleibt dann praktisch während der ganzen weiteren Elution konstant, bis die letzten, violett gefärbten Tropfen die Kolonne verlassen haben. Man kann aus diesen Befunden aber nicht schliessen, dass V sich aus zwei Komponenten zusammensetzt: lässt man nämlich beide Fraktionen 24 Stunden stehen, so wird die rote Fraktion selbst im trockenen Zustand gelb. (Das Lösungsmittel wurde bei Zimmertemperatur im Rotationsverdampfer vorsichtig abgezogen, während dieser Zeit änderte sich die Farbe der Lösung nicht, sondern erst nach längerem Stehen). Die beiden V-Banden bei 575 und 525 mμ sind zwar noch sichtbar, das Intensitätsverhältnis $\varepsilon_{575}/\varepsilon_{525}$ liegt aber jetzt in der Nähe von 1 (vorher 0,83). Die violette Fraktion hat das "normale" Intensitätsverhältnis von 1,24 wieder erreicht (vorher 1,05). Offensichtlich zersetzt sich V auf der Kolonne (am Al_2O_3-"Kontakt") und liefert ein instabiles ,

rotes Zersetzungsprodukt, das zwischen 650 und 500 mμ eine nach kurzen Wellenlängen steil ansteigende Absorption besitzt ($\lambda max \approx 500$ mμ) und daher die 525 mμ-Bande des noch beigemischten V stärker intensiviert als dessen 575 mμ-Bande. Auch die violette Fraktion enthält noch das rote Zersetzungsprodukt, allerdings nur in geringer Konzentration, d.h. das rote Zersetzungsprodukt ist weniger polar als V und eilt ihm daher auf der Kolonne voraus. Nach einiger Zeit zersetzt sich das rote Produkt und geht in ein stabiles, gelbes Produkt über, das zwischen 650 und 500 mμ nur geringe Absorption besitzt, daher nähert sich das Intensitätsverhältnis $\varepsilon_{575}/\varepsilon_{525}$ der vorher roten Fraktion dem Werte 1 und die violette Fraktion nimmt den Wert 1,24 des reinen V an. Die Zersetzung von V kann verlangsamt, aber nicht verhindert werden, wenn man die Kolonnentrennung im Dunkeln durchführt. Rote und violette Fraktion enthalten weiterhin die intensive 280 mμ-Bande der Substanz P, meist sogar dominierender über die 355 mμ-Bande von V als im Rohprodukt. Offensichtlich ist die Trennung der Substanz P von V so schlecht, dass bis auf den kleinen Vorlauf von P beide Substanzen während der Elution gemeinsam wandern und wegen der Zersetzung von V die 280 mμ-Bande im Eluat relativ intensiver erscheint als im Rohprodukt.

Nach beendeter Elution verbleibt in den oberen 2 cm der Kolonne ein gelb-orange gefärbtes Produkt, das auch mit reinem Alkohol nicht mehr auswaschbar ist. In Alkohol aufgeschlämmt, verblasst die Farbe nach einiger Zeit.

Zusammenfassend kann man über die chromatographischen Trennversuche sagen: P lässt sich in geringer Menge von V abtrennen, als weiteres definiertes Produkt konnte Benzol identifiziert werden. V lässt sich von P nicht abtrennen, es zersetzt sich am Al_2O_3-Kontakt und geht über ein rotes in ein gelbes Produkt über.

Versuche, V durch eine gezielte chemische Umsetzung in ein definiertes Reaktionsprodukt zu überführen, dieses zu isolieren und seine Struktur zu bestimmen, sind geplant, wurden aber noch nicht ausgeführt.

3. Photochemische Versuche, Isolierung von P

Mehrfach wurde bereits die Lichtempfindlichkeit von V erwähnt. Diese Lichtempfindlichkeit ist nicht nur in Lösung, sondern auch im festen Zustand vorhanden. Bewahrt man (V + P) mehrere Wochen bei diffusem Tageslicht in einer hellen Glasflasche auf, so wird es grau, auf der lichtzugewandten Seite mehr als auf der lichtabgewandten. Diese Entdeckung war der Anstoss für die photochemischen Experimente und erklärte gleichzeitig die bis dahin nie reproduzierbaren Ergebnisse der UV-Untersuchungen (Kap. E1). Bei hellem Tageslicht oder im direkten Sonnenlicht verblasst (V + P) in Lösung merklich, besonders schnell in Methanol, langsamer in Äthylacetat. Diese Entfärbung ist irreversibel. Bestrahlt man dagegen eine methanolische (V + P)-Lösung mehrere Stunden mit der Kohlebogenlampe, so wird die Lösung blassrosa und das V-Spektrum verschwindet, lässt man anschliessend die bestrahlte Lösung mehrere Stunden im Dunkeln stehen, so wird sie wieder violett und das V-Spektrum bildet sich kontinuierlich zurück. Die Bestrahlung mit langwelligem Licht erzeugt also nur eine reversible Umwandlung. Dieser ausserordentlich interessante Effekt wurde bisher nicht weiter untersucht, da er über den Rahmen der Arbeit hinausging; er soll einer gründlichen Untersuchung im Zusammenhang mit der Aufklärung der Struktur des V-Produkts vorbehalten bleiben.
Bestrahlt man eine benzolische (V + P)-Lösung 1/2 Stunde mit einer Hg-Tauchlampe (λmax = 366 mμ, Quarzmantel), so wird die Lösung gelbbraun. Das V-Spektrum verschwindet vollständig, die 280 mμ-P-Bande bleibt erhalten. Diese Zersetzung von V ist irreversibel. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde in CCl_4 aufgenommen und wie in Kap. E2) beschrieben, mit Al_2O_3 neutr. als Adsorbens und Äthylacetat + 1 % Äthanol als Elutionsmittel säulenchromatographisch gereinigt. Nach einem Vorlauf, der Banden bei 325 mμ besitzt, ebenfalls bei 310 mμ absorbiert und eine starke Endabsorption oberhalb 350 mμ besitzt, bekommt man lange Zeit die blassgelb gefärbte Hauptfraktion mit der 280 mμ-Bande. Während dieser Zeit

bleiben die Intensitätsverhältnisse E_{280}/E_{350} und E_{280}/E_{260} ziemlich konstant. Gegen Ende der Elution wird das Eluat dunkler und die Endabsorption oberhalb 350 mμ steigt wieder an, dieser Nachlauf wird wie der Vorlauf verworfen. Die Hauptfraktion wird bis zur Trockne eingedampft, in wenig Tetrachloräthylen aufgenommen und stark gekühlt. Mit einigen Tropfen Petroläther fallen dunkelbraune Flocken aus, diese werden abfiltriert, das Filtrat wieder gekühlt und mit weiterem Petroläther versetzt, bis P in Form hellgelber Flocken ausfällt. Abgenutscht und trockengesaugt, ergibt dies ein hellgelbes, pulvriges Präparat, das offensichtlich für die weiteren Messungen rein genug ist (s. die nächsten Abschnitte); die als ungefähres Mass für die Reinheit verwendeten Intensitätsverhältnisse betragen hier $E_{280}/E_{350} \approx 30$ und $E_{280}/E_{260} \approx 1,32$.

Als Kuriosum sei am Rande vermerkt, dass P und (V + P) durch Reibung sehr leicht elektrisch aufladbar sind. Verreiben in der Reibschale ist praktisch unmöglich, da das Pulver nach allen Seiten auseinanderstiebt. Versucht man, Restsubstanz von P durch mässiges Kratzen mit dem Spatel aus der Vorratsflasche herauszubekommen, so hüpfen die Körner vom Spatel und kleben an der Wand der Vorratsflasche entlang fest; Isolierung und Einwiegen kleiner Mengen machte daher oft unverhältnismässige Schwierigkeiten.

4. Molgewichtsmessungen mit dem Dampfdruckosmometer

Es ist möglich, durch Kombination von UV-spektroskopischen und Molgewichtsmessungen die Molgewichte, Extinktionskoeffizienten und anteiligen Konzentrationen von V und P in verschieden dargestellten Präparaten (V + P) zu errechnen. Misst man zwei Präparate ($K_3[Fe(CN)_6]$-oxydiert) und (HgO-oxydiert)', bei zwei Wellenlängen A und B (z.B. 585 mμ und 280 mμ), so gelten folgende Beziehungen (alle E bezogen auf d = 1 cm):

$E_{(A)} = \varepsilon_V^{(A)} C_V + \varepsilon_P^{(A)} C_P$ 23a) desgleichen für $E_{(B)}, E'_{(A)}, E'_{(B)}$

$C = g/\bar{M}_v = C_V + C_P$ b) " " $C', C'_V, C'_P, g', \bar{M}'$

$g = g_V + g_P$ c) " " g', g'_V, g'_P

$C_V = g_V/M_V v$ d) " " C_P, C'_V, C'_P

wobei bedeuten
C = Konzentration; g = Einwaage; v = Volumen der Lösung
$M_{V,P}$ = Molgewicht von P bzw. V; $\bar{M}$ = mittleres Molgewicht des (V + P)-Präparates
direkt messbar sind g, g', c, c', $\bar{M}$, $\bar{M}'$, v, alle E

aus 23 a) und b) erhält man 4 Gleichungen 24)

$$\frac{E_{(A)} - \varepsilon_P^{(A)} C}{\varepsilon_V^{(A)} - \varepsilon_P^{(A)}} - C_V = 0$$

und desgleichen für $E_{(B)}, \varepsilon^{(B)}$, bzw. E', C', C'_V

also ein homogenes, nicht eindeutig lösbares Gleichungssystem. Gleichzeitig sieht man, dass das Gleichungssystem nur dann vollständig lösbar wird, wenn von P und V mindestens je eine der Bestimmungsgrössen (also z.B. C_V und irgendein ε_P) bekannt ist und E und C messbar sind. Aus 24) erhält man aber eine der P-Grössen, wenn die andere bekannt ist, da die V-Grössen herausfallen. Bei A = 585 mμ ist

$\varepsilon_P^{(585)} = 0$, dann folgt für beide Gemische und die zwei Wellenlängen A = 585 mμ und B = 280 mμ:

$$\varepsilon_P^{(280)} = \frac{E_{585}\, E'_{280} - E'_{585}\, E_{280}}{E_{585}\, C' - E'_{585}\, C} \qquad 25\,(a)$$

$$M_P = \frac{(E_{585}\, g' - E'_{585}\, g)\, \bar{M}\, \bar{M}'}{E_{585}\, g'\, \bar{M} - E'_{585}\, g\, \bar{M}'} \qquad (b)$$

In Kap. E5 wird C_V bestimmt, daraus erhält man schliesslich:

$$M_V = \frac{C\bar{M} - C_P\, M_P}{C_V} \qquad 25\,(c)$$

Selbstverständlich kann man $\varepsilon_P^{(280)}$ und M_P einfacher aus Messungen am reinen P gewinnen, aber ein Vergleich dieser Messwerte mit den nach Gl. (25a+b) gewonnenen ist wünschenswert, da Abweichungen voneinander entweder auf Verunreinigungen in einem der Präparate oder auf intermolekulare Wechselwirkungen zwischen V und P hindeuten.

Es wurden Molgewichtsmessungen mit dem Dampfdruckosmometer in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Äthylacetat und Chloroform durchgeführt, Methanol ist wegen seiner hohen Verdampfungswärme ungeeignet.
Präparate mit höherem V-Anteil (mit $K_3[Fe(CN)_6]$ dargestellt) ergeben niedrigere mittlere Molekulargewichte als solche mit hohem P-Anteil, in CCl_4 z.B. liegen die mit $K_3[Fe(CN)_6]$ dargestellten Präparate bei $\bar{M} < 900$, die mit HgO dargestellten bei $\bar{M}' > 1000$, die Werte sind jedoch von Präparat zu Prärarat verschieden wegen der nicht ganz konstant gehaltenen Reaktionsbedingungen: Reaktionszeit, Temperatur, Licht. P hat also ein höheres Molgewicht als V.
Ein und dasselbe Präparat ergibt in Chloroform ein bedeutend niedrigeres Molgewicht als in den drei anderen Lösungsmitteln:
Benzol: $\bar{M}$ = 786; Chloroform: $\bar{M}$ = 680 oder
Äthylacetat: $\bar{M}'$= 1054; Chloroform: $\bar{M}'$= 930

Tab. 9) zeigt eine Zusammenstellung der Ergebnisse, berechnet nach den Formeln (25a+b) und zum Vergleich dazu die am reinen P erhaltenen Werte:

Lösungsmittel	λ max [mμ]	M_P Gl.(25 b)	$\varepsilon_P(280)$ Gl.(25a)	M_P ($P_r$ein)	$\varepsilon_P(280)$ ($M_P$rein)	$\varepsilon_P(280)$ (M_P=830, mass.sp.best.)
CCl_4	280	1135	51100	-	-	34000
C_6H_6	281	-	-	1080	45400	34900
CH_3-CO-O-C_2H_5	281	1120	46200	-	-	34500
$CHCl_3$	282	900	43400	935	38100	33800
CH_3OH	281	-	-	-	-	33000

Tab. 9 : Absorptionsmaxima, Extinktionskoeffizienten und Molgewichte von P in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die am Gemisch (V + P) gemessenen Werte sind sehr ähnlich den am reinen P gemessenen, d.h. beide Präparate sind in Bezug auf Reinheit und Assoziationstendenz in Lösung miteinander vergleichbar. P bildet offensichtlich mit sich selbst Assoziate, die von Wasserstoff-Brücken bildenden Lösungsmitteln wie $CHCl_3$ gesprengt werden. Eine geringere Assoziation V...V oder V...P kann aus diesen Messungen nicht ausgeschlossen werden. Die Extinktionskoeffizienten sind stark vom Lösungsmittel abhängig, bezieht man sie dagegen auf das massenspektroskopisch bestimmte Molgewicht M_P = 830 (Kap. E7), so sind sie fast konstant. Die Assoziierung beeinflusst also die Elektronenniveaus von P nur in sehr geringem Masse.

5. NMR- und ESR-Messungen; Molgewicht von V:

Es wurden Kernresonanzspektren von (V + P) und von reinem P aufgenommen. Von beiden Präparaten waren nur sehr breite Signale mit vollständig ausgelöschter Feinstruktur zu erhalten, so dass keine nähere Information zu gewinnen war. Lediglich das Vorhandensein von Methylprotonen (zwischen 1,0 und 1,5 ppm auf TMS = 0 ppm bezogen), Methylenprotonen (2,3 - 2,7 ppm) und aromatischen Protonen (6,9 - 7,9 ppm) konnte nachgewiesen werden. In reinem P ist die Verbreiterung der Signale teilweise wohl auf die Anhäufung von Stickstoffatomen im Molekül zurückzuführen, dessen Kernquadrupolmoment eine Linienverbreiterung hervorruft. In (V + P) kommt hinzu das ungepaarte Spin-Moment von V (s.u.), welches ebenfalls linienverbreiternd wirkt.
Elektronen-Spin-Resonanz-Messungen wurden durchgeführt an reinem P und an (V + P). Reines P ergibt kein ESR-Signal, d.h. P ist kein Radikal. Dagegen gibt (V + P) ein intensives ESR-Signal, folglich ist V ein Radikal; die Intensität ist zu hoch, als dass es sich um eine Beimischung von R handeln könnte (s. Abschätzung von C_V).
Abb. 15a) zeigt das ESR-Spektrum (1.Ableitung) von V in Benzol, b) in Methanol und c) in Methanol/Wasser = 1 : 3. Spektren in Dimethylformamid (DMF) und Chloroform sind praktisch dem in Benzol gleich. Das methanolische Spektrum b) ist ähnlich, zeigt aber wegen grösserer Linienbreite schlechtere Auflösung. Beim Verdünnen mit H_2O trübt sich die Lösung, man erhält eine feinverteilte Suspension von (V + P) im Lösungsmittel. Dabei tritt offensichtlich Linienverschärfung auf, man erhält im Gegensatz zu a) und b) in c) eine Hyperfeinstruktur (HFS).
In Abb. 15a) finden wir ein Linienquartett mit dem Intensitätsverhältnis 1:2:2:1, eine Gesamtaufspaltung von etwa 35 Gauss, eine Kopplungskonstante von $a \approx 10$ Gauss und eine Linienbreite von $\Delta H \approx 5$ Gauss. Da die Auflösung des Gerätes bei 0,03 - 0,05 Gauss liegt und Linienverbreiterung durch gelösten O_2, magnetische Sättigung oder Übermodulation

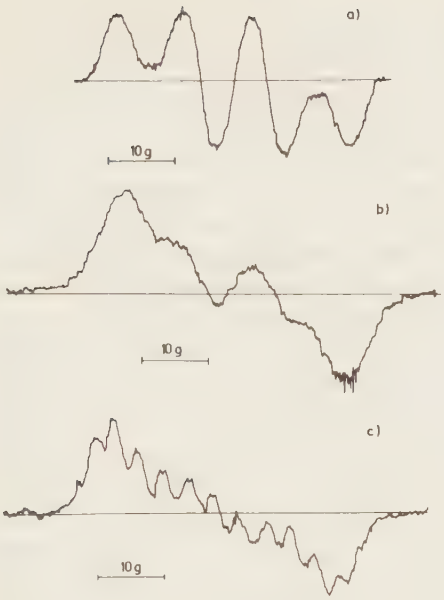


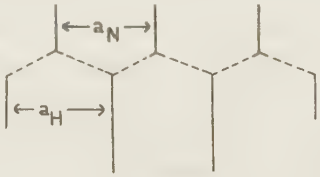
Abb. 15:
ESR-Spektrum des violetten Radikals

Lösungsmittel:
a) Benzol
b) Methanol
c) Methanol/Wasser 1:3

ausgeschlossen werden konnte, ist diese Linienbreite für organische Radikale ungewöhnlich hoch. Eine einfache Dipol-Dipol-Wechselwirkung scheidet ebenfalls aus, da beim Verdünnen auf das Zehnfache keine Verschärfung eintrat. Am einfachsten lässt sich die Breite der Linien mit einer intramolekularen Wechselwirkung erklären, aber auch eine intermolekulare Wechselwirkung scheidet nicht aus, da die Einwaage von 1 mg/ml so hoch ist, dass eine zehnfache Verdünnung noch keinen merklichen Einfluss auf die Assoziation ausübt, z.B. zeigen auch die optischen Spektren in diesem Konzentrationsbereich noch keine $\varepsilon(c)$-Abhängigkeit der 585 mμ-Bande (Tab. 8 und Abb. 14). In beiden Fällen können in der Umgebung des ungepaarten Elektrons lokale magnetische Zusatzfelder auftreten, die mit unterschiedlicher Stärke auf dieses einwirken und sich zeitlich nicht herausmitteln. Im festen Zustand (15c) kann es schliesslich möglicherweise zu einer "Austauschverschärfung"

kommen: tauschen die ungepaarten Elektronen durch Überlappung der Orbitale sehr schnell gegenüber der Resonanzfrequenz aus, so mitteln sich nun die lokalen Zusatzfelder heraus [25].

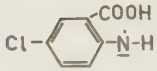
Im IR-Spektrum von V findet man eine N-H-Bande bei 3420 cm^{-1}. Es liegt daher die Deutung nahe, dass es sich bei dem 1:2:2:1-Quartett in 15 a+b) um ein Triplett von N mit Kopplungskonstante a_N, zusätzlich vom H in drei Dubletts mit ähnlichen Kopplungskonstanten a_H aufgespalten handelt:



a_N und $a_H^{(NH)}$ werden oft miteinander vergleichbar gefunden:

a_N = 5,29 g; $a_H^{(NH)}$ = 5,88 g [26]

a_N = 7,43 g; $a_H^{(NH)}$ = 7,83 g [27]



a_N = 7,80 g; $a_H^{(NH)}$ = 10,50g [27]

Es wurde theoretisch nachgewiesen [26], dass $a_N/a_H^{(NH)} \approx 1$ gelten muss, wenn die HFS-Aufspaltung durch eine π-σ-Austauschwechselwirkung (durch die das magnetische Moment des σ-gebundenen Protons überhaupt erst mit dem im π-System befindlichen ungepaarten Elektron in Wechselwirkung treten kann) am Stickstoff erzeugt wird und nicht durch eine solche am benachbarten Kohlenstoff,

der sie dann sekundär auf den Stickstoff übertragen müsste.

Die Deutung als Signal einer -NH-Gruppe kann nur unter grossen Vorbehalten gegeben werden. Es sei darauf hingewiesen, dass die ESR-Spektren des Radikals (III), die schon mehrfach registriert [5),8),9),12)], aber unseres Wissens nie interpretiert wurden, zwar mindestens aus 20 HFS-Linien bestehen, bei genauem Hinsehen sich aber ebenfalls vier Gruppen mit dem ungefähren Verhältnis 1:2:2:1 herauszuschälen scheinen. Horrobin et al. [5)] veröffentlichen drei Spektren, von denen zwei die Gruppierung sehr vage, das dritte aber eindeutig zeigt; die Autoren behaupten, dass alle drei Spektren das gleiche Radikal (III) darstellen, ohne auf den ins Auge fallenden Unterschied einzugehen.

Spektrum 15c) zeigt eine Aufspaltung in 13 - 15 Linien, eine Deutung ist jedoch nicht möglich, da das Spektrum dafür zu undeutlich ist.

Durch Integration der ESR-Spektren lässt sich die ungepaarte Spinkonzentration bestimmen, d.h. C_V, sofern es sich bei V um ein Monoradikal handelt.
Die Spinkonzentration σ (Molzahl/g Einwaage) wurde in einem bestimmten Präparat (mit $K_3[Fe(CN)_6]$ dargestellt) in $CHCl_3$ und DMF zu $(4,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$ Mole/Gramm bestimmt und mit UV- und Molgewichtsmessungen kombiniert. In Anbetracht der durch die ESR-Methode bedingten grossen Fehlerbreite können die folgenden Werte nur als Abschätzungen, nicht als exakt betrachtet werden. Die angegebenen Fehlergrenzen sind stets nur durch σ gegeben, andere Fehler wurden vernachlässigt.

Berechnet man das Konzentrationsverhältnis von V und P in (V + P) nach $C_P/C_V = (C - C_V)/C_V$, so erhält man in Benzol und Chloroform ziemlich unterschiedliche Werte (1,6 bzw. 2), was natürlich durch Assoziation bedingt ist, die im Benzol offensichtlich stärker ist als in Chloroform.

Eine bessere Abschätzung ergibt sich unter folgenden Annahmen:

1. Das mit dem Dampfdruck-Osmometer bestimmte C (gesamt) wird durch Assoziation zu niedrig gefunden; das mit ESR bestimmte C_V ist nicht durch Assoziation beeinflusst, d.h. eine Kopplung ungepaarter Elektronen bei Assoziation kann vernachlässigt werden.

2. Tab. 9) zeigt, dass beim Wechsel von Lösungsmitteln ohne H-Brücken zu solchen mit H-Brücken für das am reinen P gemessene Molgewicht M_P fast die gleiche Abnahme von 1100 auf etwa 900 eintritt wie für das am Gemisch (V + P) gefundene.
   Der Wechsel im Assoziationsgrad des Gemisches ist also hauptsächlich durch P bestimmt, während die Änderung im Assoziationsgrad von V durch Solvatation nahezu kompensiert wird (V...V oder V...P geht über in V...$CHCl_3$).

Es gilt dann: $g/v = C_V M_V + (C_P M_P)_{frei} = C_V M_V + (C_P M_P)_{ass.}$

und damit $$C_{P(frei)} \approx \frac{C_{P\ ass.}\ M_{P\ ass.}}{M_{P\ frei}} \qquad (26)$$

Mit $C_{P\ ass.} = C - C_V$ für Benzol bzw. Chloroform, $M_{P\ ass.} \approx 1100$ (Benzol), $M_{P\ ass.} \approx 920$ (Chloroform) (Tab. 9), $M_{P\ frei} = 830$ (mass. spektr., Kap. E7) lassen sich dann die Werte der Tab. 10) für $C_{P\ frei}$ und $C_{P\ frei}/C_V$ abschätzen, letztere sind jetzt praktisch vom Lösungsmittel unabhängig.

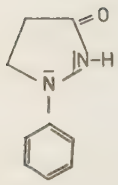
Tab. 10) zeigt ausserdem die daraus ermittelten Extinktionskoeffizienten von V. Ausser den beiden Absorptionsmaxima wurde auch der für die Diskussion der Kinetik (Kap. D2) wichtige Wert des Extinktionskoeffizienten am langwelligen isosbestischen Punkt (λ = 542 mμ) (Abb. 8) in die Tabelle aufgenommen, er wurde mit dem des Radikals (IV) bei der gleichen Wellenlänge verglichen.

	Benzol	Chloroform
Einwaage g[g/l]	11,40	10,75
Spinkonz. $\sigma = \frac{C_V \cdot v}{g}$ [Mole/g] (ESR)	$(4,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$	$(4,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$
Konz. $C = C_V + C_P$ [Mole/l] (osm.)	$14,5 \cdot 10^{-3}$	$15,8 \cdot 10^{-3}$
$\bar{M}$ Gl. (23b)	786	680
C_P(ass.) = $C - C_V$ [Mole/l]	$8,9 \cdot 10^{-3}$	$10,5 \cdot 10^{-3}$
C_P(ass.)/C_V	$1,6 \pm 0,4$	$2 \pm 0,4$
C_P(frei) [Mole/l] Gl. (26)	$(11,8 \pm 1,1) \cdot 10^{-3}$	$(11,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$
C_P(frei)/C_V	$2,2 \pm 0,5$	$2,3 \pm 0,5$
M_P(mass.spektr.,Kap. E7)	830	830
M_V Gl. (25c)	290 ± 40	230 ± 40
E(578) (aus verd. Lsg. umgerechnet)	60	-
ε_V(578) Gl. (23a)	10800 ± 1500	-
E(588) "	-	87,5
ε_V(588) "	-	16300 ± 2000
E(542) "	47,5	60
ε_V(542) "	8600 ± 1200	11200 ± 1800
$\varepsilon_V(542)/\varepsilon_R(542)$ $\varepsilon_R = 1220 \pm 40$	7 ± 1	9 ± 2
E(281) "	422	370
ε_V(281) "	< 6000	< 2000

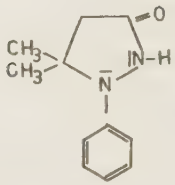
Tab.10 : Anteilige Konzentrationen und Molgewichte von P und V, Extinktionskoeffizienten von V in Benzol und Chloroform.

6. Infrarotspektroskopische Untersuchungen [28), 29)] :

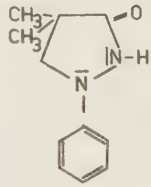
Es wurden IR-Spektren folgender Verbindungen aufgenommen und miteinander verglichen:



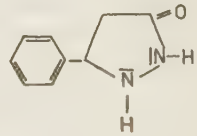
Phenidon (I)



5,5-Dimethylphenidon (II)



4,4-Dimethylphenidon (V)



5-Phenylpyrazolidon(3) (XI)

Durch diesen Vergleich sollen die einzelnen IR-Banden so weit wie möglich bestimmten Gruppenschwingungen zugeordnet werden; die IR-Spektren von P und (V + P) sollen mit diesen Spektren verglichen und aus dem Unterschied der IR-Spektren von (II), P und (V + P) Strukturmerkmale von P und V erschlossen werden.

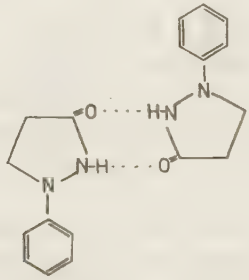
In den meisten Fällen wurden Chloroform und Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel benutzt, gelegentlich auch Tetrahydrofuran (THF) und Tetrachloräthylen (C_2Cl_4). Käufliches Chloroform (Uvasol) wurde meist chromatographisch vom stabilisierenden Äthanol befreit [23)], da alle untersuchten Verbindungen damit zwischenmolekulare Wechselwirkungen eingehen; verwendet man ungereinigtes $CHCl_3$-Uvasol, so erhält man bei 3620 cm^{-1} "negative Extinktion" durch die -O-H-Valenzschwingung der"freien" Hydroxylgruppe der Vergleichslösung, zwischen 3600 - 3400 cm^{-1} eine schräg abfallende Schulter "positiver" Extinktion durch die H-Brücken-gebundenen Hydroxylgruppen der Messlösung (Abb. 17 a) und 18).

Solvatation erklärt auch die scharfe Bande bei 3005 cm^{-1}, die nur in $CHCl_3$ auftritt. Es handelt sich um eine Verbreiterung der 3020 cm^{-1}-Bande des $CHCl_3$ nach kleineren Wellenzahlen, da durch die Solvatation die - C - H- Bindung geschwächt wird und sich nicht mehr vollständig auskompensieren lässt.

Lösungen in CS_2 mussten möglichst schnell und teilweise Abschnitt um Abschnitt registriert werden, da in den durch die IR-Bestrahlung erwärmten Küvetten Zersetzung eintrat (kühlbare Küvetten standen nicht zur Verfügung.)

Alle vier Verbindungen zeigen bei 3400 - 3420 cm^{-1} die freie >NH- Valenzschwingung sekundärer Säureamide, eine Schulter auf der Seite niederer Wellenzahlen (3380 - 3400 cm^{-1}) gehört wahrscheinlich zur ersten Oberschwingung der intensiven >C = O- Valenzschwingung nahe 1700 cm^{-1}. Bei 3160-3180 cm^{-1} (I,II,V) bzw. 3220 cm^{-1} (XI) tritt die Valenzschwingung assoziierter >N-H- Gruppen in Form einer sehr breiten Bande auf. Beide >N-H- Banden zeigen die erwartete Lösungsmittel- und Konzentrationsabhängigkeit, die ihre Entsprechung findet in der > C = O- Valenzschwingung nahe 1700 cm^{-1}. (I), (II) und (V) zeigen in CS_2 die Valenzschwingung der freien >C = O- Gruppe bei 1725 - 1730 cm^{-1}, die der assoziierten >C = O- Gruppe bei 1695 - 1700 cm^{-1}. In $CHCl_3$ wird durch Solvatation die >C = O- Bande stark verbreitert, man findet nur noch das Maximum der solvatisierten >C = O- Gruppe bei 1695 - 1700 cm^{-1}. Entsprechend dominiert in CS_2 mehr die 3160 - 3180 cm^{-1}-Bande der assoziierten >N-H- Gruppe, während in $CHCl_3$ die Eigenassoziate von (I),(II),(V) und (XI) durch Wechselwirkung des Lösungsmittels mit der >C = O- Gruppe gesprengt werden und damit die freie >N-H- Gruppe bei 3400 - 3420 cm^{-1} stärker dominiert. Mit wachsender Konzentration werden die 3160 - 3180 cm^{-1} und die 1695 - 1700 cm^{-1}-Banden intensiver, die 3400 - 3420 cm^{-1} und die 1725-1730 cm^{-1}-Banden schwächer, der Anteil der Assoziate wächst.

Kurosaki [30] hat die >N-H- und >C = O- Banden des Phenidons und einiger Alkylderivate quantitativ untersucht und mit deuterierten Verbindungen verglichen. Verbunden mit Dipolmessungen postuliert er für die Assoziate cis - Amid-Struktur:



Aromatische C - H- Valenzschwingungen absorbieren zwischen 3000 - 3100 cm^{-1}, mit der intensivsten Bande bei 3060 - 3070 cm^{-1} in (I), (II) und (V). Die asymmetrische $\rightarrow$C-H-Valenzschwingung der CH_3-Gruppe absorbiert in (II) und (V) nahe 2970 cm^{-1}, die symmetrische nahe 2870 cm^{-1}. Weitere Banden zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} sind CH_2-Valenzschwingungen zuzuordnen, die asymmetrische nahe 2930 cm^{-1}. Aromatische "in-plane"-Gerüstschwingungen liefern charakteristische Banden bei 1600 cm^{-1} (in (XI) sehr schwach bei 1605 cm^{-1}), 1490 cm^{-1} (in (XI) bei 1497 cm^{-1}) und bei 1450 cm^{-1}; die letztere wird stark von den im gleichen Bereich absorbierenden Methyl- und Methylenschwingungen überlagert und ist daher nicht immer eindeutig zuzuordnen. In diesem Bereich treten meist zwei bis drei Banden oder Schultern bei 1460 - 1465 cm^{-1}, 1450 - 1455 cm^{-1} und sehr schwach bei 1440 - 1450 cm^{-1} auf. Eine dieser Banden wird sicher durch die asymmetrische $-CH_3-$ Knickschwingung, die andere durch die Scherenschwingung der 5 $-CH_2-$ Gruppe erzeugt. Eindeutig zuordnen lässt sich die Scherenschwingung der zur >C = O- Gruppe α-ständigen 4 $-CH_2-$ Gruppe, sie absorbiert bei 1420 cm^{-1} und fehlt in (V). Die symmetrische ≡C - H-

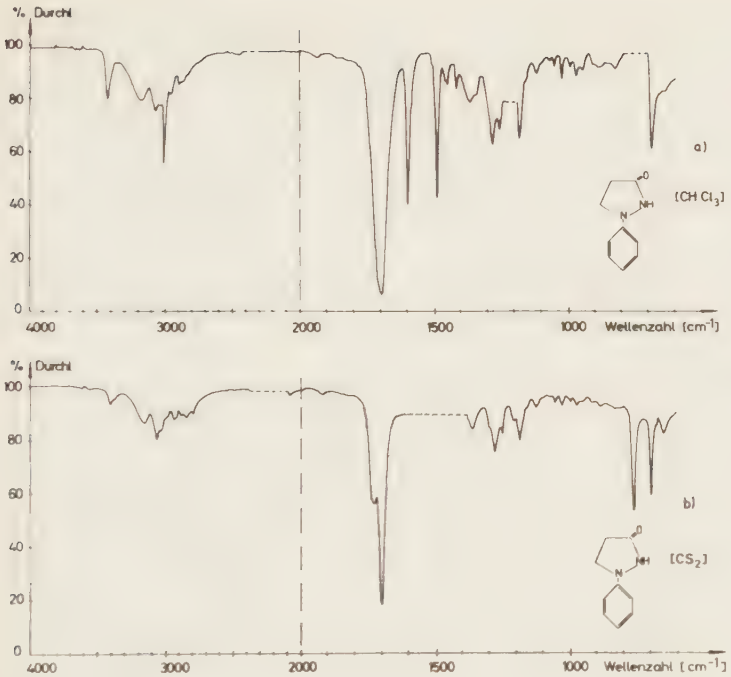


Abb. 16: IR_Spektrum des Phenidons (I)
a) c = 0,2 m; d = 0,1 mm, b) c ≐ 0,01 m; d = 1 mm

Knickschwingung der geminalen Methylgruppen erzeugt in (II) und (V) zwei Banden bei 1385 - 1390 cm^{-1} und 1365 - 1370cm^{-1}; diese Gruppierung ergibt weiterhin in (II) und (V) eine Gerüstschwingung bei 1220 - 1230 cm^{-1}. Weiterhin konnte die C (aromat.) -N- Valenzschwingung zugeordnet werden, sie absorbiert in (I), (II) und (V) bei 1280 - 1290 cm^{-1} und fehlt in (XI). Alle Verbindungen zeigen Absorption im Gebiet der Gerüstschwingungen <1200 cm^{-1}, die teilweise aromatischen "in-plane"-Schwingungen zuzuordnen sind.
Sehr wichtig für die Strukturaufklärung von P ist die Lage der aromatischen "out-of-plane"-Schwingungen, zwei sehr

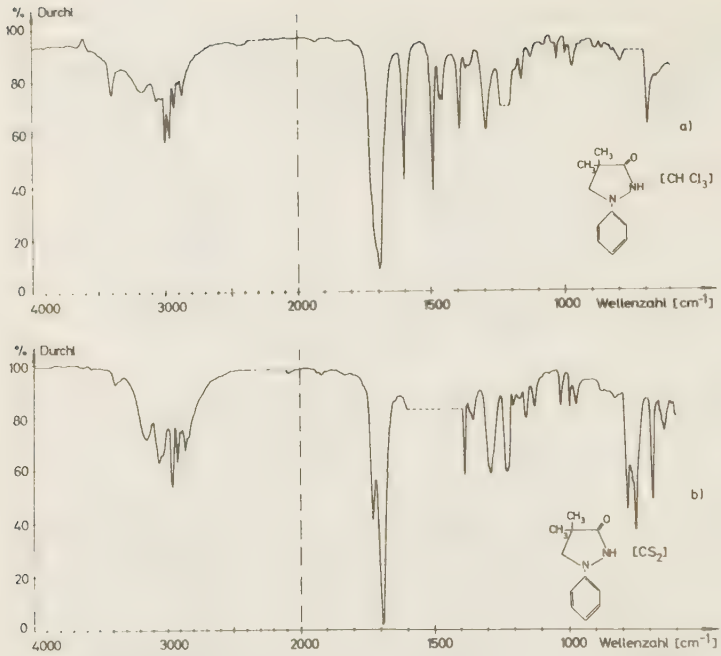


Abb. 17: IR-Spektrum des 4,4-Dimethylphenidons (V)
a) c = 0,2 m ; d = 0,1 mm
b) c = 0,04 m; d = 0,5 mm

intensive Banden bei 760 und 695 cm^{-1}. Wir haben daher eine Reihe substituierter Phenidone und verwandter Verbindungen genauer untersucht, Tab. 11) zeigt die in THF erhaltenen Ergebnisse. p-substituierte Phenidone zeigen diese Banden nicht, was beweist, dass es sich tatsächlich um die für monosubstituierte Phenyle spezifischen "out-of-plane"-Schwingungen handelt, statt dessen tritt dort die für p-disubstituierte Phenyle spezifische Bande nahe 820 cm^{-1} auf. Die Zusammenstellung zeigt, dass alle untersuchten Verbindungen mit monosubstituiertem Phenylkern eine Bande bei $(696 \pm 5)\,cm^{-1}$ besitzen und eine zweite bei $(759 \pm 3)\,cm^{-1}$ bis auf Verbindung

Verbindung (Bezeichnung d. Subst. s. S. 51)	$\tilde{\nu}_1$ cm^{-1}	$\tilde{\nu}_2$ cm^{-1}	$\tilde{\nu}_p$ cm^{-1}
Phenidon (I) $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=H$	698	762	-
1-Phenyl-3-hydroxypyrazol	691	758	-
p-Methylphenidon $R_1=R_2=R_3=R_4=H$ $R_5 = CH_3$	-	-	820
4-Methylphenidon $R_1 = CH_3$ $R_2=R_3=R_4=R_5=H$	694	759	-
4,4-Dimethylphenidon (V) $R_1=R_2 = CH_3$ $R_3=R_4=R_5=H$	695	761	-
4,4-Dimethyl (p-Methyl)-phenidon (VI) $R_1=R_2=R_5 = CH_3$ $R_3=R_4=H$	-	-	817
5-Methylphenidon (VII) $R_1=R_2=R_4=R_5=H$ $R_3 = CH_3$	697	761	-
5,5-Dimethylphenidon (II) $R_1=R_2=R_5=H$ $R_3=R_4 = CH_3$	701	777	-
5-Phenylpyrazolidon-(3)(XI)	701	756	-
Dimethylacrylsäure * phenylhydrazid	697	762	
Mittelwert	(696 ± 5)	(759 ± 3)	-
Polymeres (P) **	693	756	840(CS_2)

Tab. 11: Aromatische CH-out-of-plane-Schwingungen des Phenidons und verwandter Verbindungen.
Lösungsmittel: Tetrahydrofuran
Konzentration: c = 0,1 m (* 0,05 m) (** 0,019 m)
Schichtdicke : d = 0,1 mm (** 0,2 mm)

(II), deren zweite Bande bei wesentlich höheren Wellenzahlen liegt (in CS_2 ist die Relation ähnlich, alle Wellenzahlen liegen um 5 - 8 cm^{-1} niedriger). Offensichtlich handelt es sich bei dieser Verschiebung um eine sterische Hinderung durch die geminalen Methylgruppen, die, wie man am Kalottenmodell sieht, das o-H-Atom von beiden Seiten umfassen und damit dessen "out-of-plane"-Schwingen erschweren. Mc Murry und Thornton [31] fanden den gleichen Effekt bei Alkylbenzolen, die normalerweise bei 737 - 747 cm^{-1} absorbieren mit Ausnahme des Systems C_6H_5-CH=R_2, das bei 758 - 763 cm^{-1} absorbiert. Die sterische Hinderung ist hier ähnlich wie in (II).

Abb. 20a-c) zeigt das IR-Spektrum von P in $CHCl_3$, CS_2 und C_2Cl_4. Es ist in weiten Bereichen sehr ähnlich dem von (II). (Da P nur in beschränktem Umfang zur Verfügung stand, wurde mit geringer Konzentration bei höheren Schichtdicken gearbeitet, wodurch stärkere Lösungsmittelabsorption in Kauf genommen werden musste). Insbesondere sind alle Banden erhalten geblieben, die bei (II) Valenz- und Deformationsschwingungen der Methyl- und Methylengruppen zugeordnet werden: der Bereich zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} ist für beide Verbindungen praktisch deckungsgleich; beide asymmetrischen Deformationsschwingungen (1450 - 1460 cm^{-1}) und die sehr wichtige 4 - CH_2-Deformationsschwingung (1420 cm^{-1}, s. Abb. 20a) sind erhalten geblieben. Da die zur >C=O- Gruppe α-ständige Methylengruppe aktiviert ist, bedeutet ihr Vorhandensein in P das Ausscheiden einer wichtigen Reaktionsmöglichkeit bei der P-Bildung aus R. Deutlich ausgeprägt sind die symmetrischen -CH_3- Deformationsschwingungen bei 1390 und 1370 cm^{-1} (in $CHCl_3$), sowie die -CH_3- Gerüstschwingungen bei 1221 cm^{-1}. Eine Bande bei 1290 cm^{-1} (CS_2) könnte wieder die >C (aromat.) -N< -Schwingung sein, ausserdem sind alle Gerüstschwingungen geringer Intensität < 1200 cm^{-1} erhalten, in diesem Bereich sind einige schwache Banden neu hinzugekommen. Verschwunden ist die >NH-Bande bei 3420 cm^{-1}, schwache Absorption unterhalb 3400 cm^{-1}

durfte wieder die erste Oberschwingung der C=O- Bande bei 1700 cm^{-1} sein. Im Bereich dieser >C=O- Valenzschwingung finden wir zwei Banden bei 1740 (schwach) und 1710 cm^{-1} (intensiv) in unpolaren Lösungsmitteln. Es handelt sich hier nicht um freie und assoziierte >C=O- Gruppen, da beide Banden keinen Gang mit der Konzentration zeigen; ausserdem wird in $CHCl_3$ die intensive Bande nach 1692 cm^{-1} verschoben, während in (II) die Bande der assoziierten >C=O- Gruppe, die ja bei niederen Wellenzahlen absorbiert, beim Wechsel des Lösungsmittels lagekonstant blieb. Es kann sich also bei der 1710 cm^{-1} (CS_2) Bande in P nur um die Absorption einer freien >C=O- Gruppe handeln, die erst in $CHCl_3$ solvatisiert wird, sie entspricht damit der 1722 cm^{-1} (CS_2)-Bande in (II). Geändert haben sich fast alle Absorptionen, die aromatischen >C-H- Valenz- und Deformationsschwingungen zugeordnet werden. Im Bereich 3090 - 3100 cm^{-1} ist nur noch eine schwache, verwaschene Absorption zu sehen, ebenso ist die 1598 cm^{-1}-Bande abgeschwächt. Die 1489 cm^{-1}-Bande ist gerade noch isoliert auf einer neuen, intensiveren Bande bei 1502 cm^{-1} sichtbar. Die "out of plane"-Schwingungen des monosubstituierten Aromaten sind erhalten geblieben, die eine bei 693 cm^{-1} (CS_2) wie bei (II) und alle anderen untersuchten Verbindungen (Tab.), die andere aber jetzt bei 756 cm^{-1} (CS_2, THF). Diese Bande liegt jetzt nicht mehr wie in (II) nach höheren Wellenzahlen verschoben, sondern im "normalen" Bereich aller anderen, sterisch nicht gehinderten Verbindungen der Tab.). Diese "Rückverschiebung" kann drei Ursachen haben: entweder befindet sich in P am Benzolkern ein Substituent, der andere elektrische Wechselwirkung mit jenem als in (II) hat (so absorbiert z.B. Ø-C-Ø bei 737 - 747 cm^{-1}, Ø-N< nahe 756 cm^{-1}), oder die sterische Hinderung in (II) ist aufgehoben in P, entweder durch Spaltung der N-(1)-C-(5)-Bindung im Pyrazolidon-Ring von (II), oder durch Abwinkelung und Verdrillung der Ø-N< -Bindung von (II), wodurch ebenfalls das o- H-Atom aus dem Bereich der geminalen Methylgruppen gelangen konnte. Das erstere ist unwahrscheinlich, wenn es sich bei der 1290 cm^{-1}-Bande wirklich um eine Ø-N< -Schwingung handelt, was natürlich nicht sicher ist.

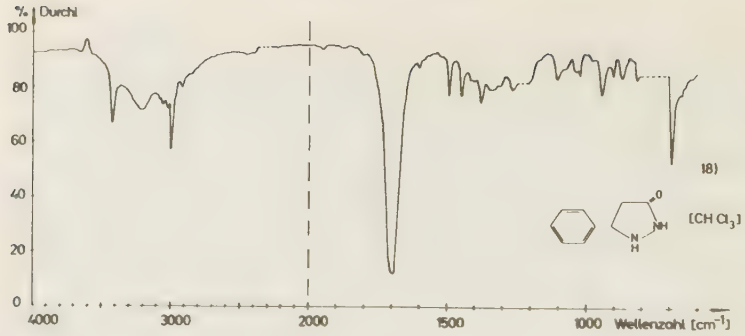
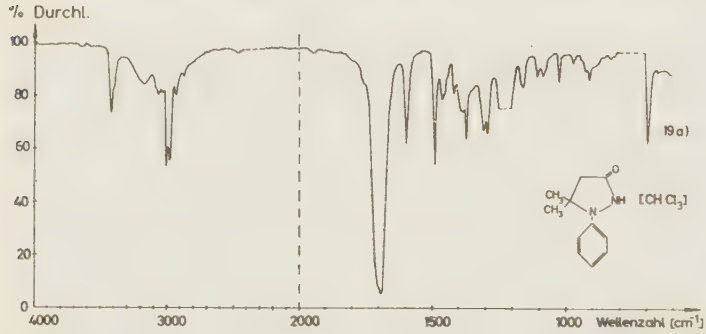


Abb. 18: IR-Spektrum von 5-Phenylpyrazolidon -(3) (XI)
c = 0,2 mm; d = 0,1 mm



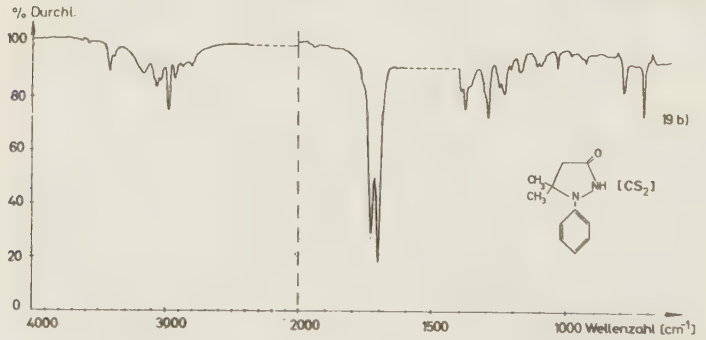


Abb. 19: IR-Spektrum von 5,5-Dimethylphenidon (II)
a) c = 0,2 m; d = 0,1 mm
b) c = 0,01 m; d = 1 mm

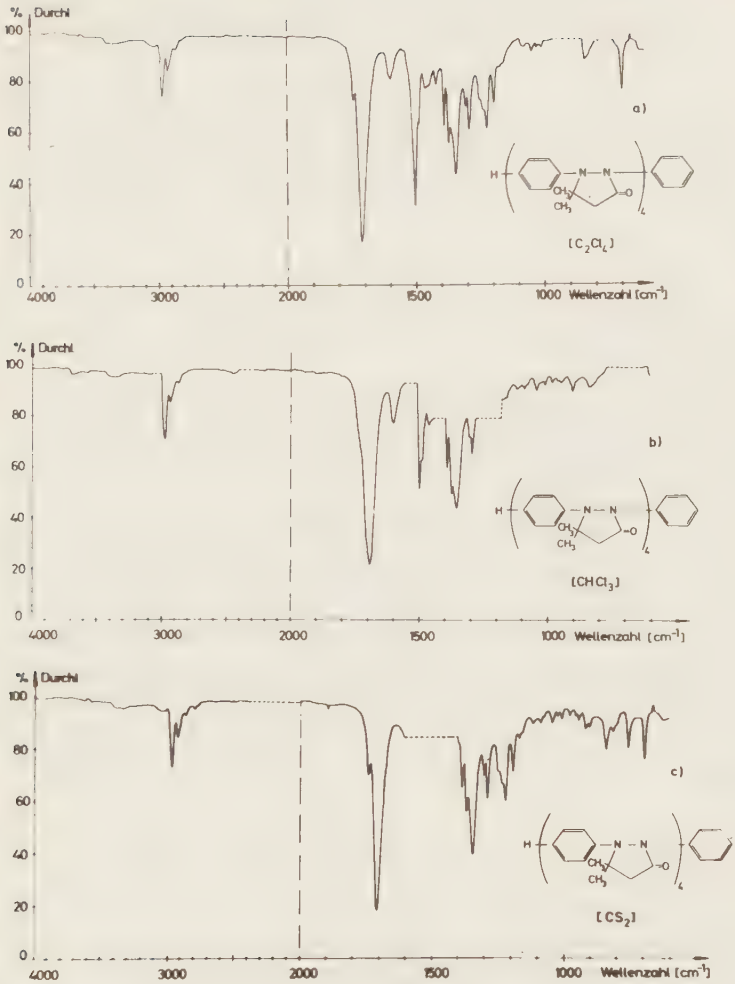


Abb. 20: IR-Spektrum des Polymeren P
c = 0,007 m; d = 0,5 mm

Das zweite ist unwahrscheinlich wegen der völligen Lagekonstanz der 4- $-CH_2-$ Gruppe bei 1420 cm^{-1} in (II) und P, während bei einer Öffnung desgespannten5-Rings eigentlich eine geringe Verschiebung nach höheren Wellenzahlen eintreten sollte.
Vergleicht man die Intensitäten der 756 und 695 cm^{-1}-Banden von P mit denen der 772 und 697 cm^{-1} (CS_2)-Banden von (II), so findet man beide in P auf ziemlich genau 1/3 erniedrigt, bezogen auf die Einwaage in [mg/ml]. P besitzt eine weitere, mittelstarke Absorptionsbande bei 840 cm^{-1}, die eventuell einem p-disubstituierten Aromaten zugeordnet werden könnte, d.h. wir könnten in P sowohl mono- wie p-disubstituierte Phenyle vorliegen haben, was auch die Intensitätserniedrigung erklären würde.
Damit würde auch die Doppelbande 1489/1502 cm^{-1} übereinstimmen, denn p-Disubstitution bewirkt oft eine Verschiebung (gering) nach höheren Wellenzahlen, verglichen mit monosubstituierten Verbindungen.
Eine neue, sehr intensive Absorptionsbande tritt in P bei 1345 cm^{-1} auf. Sie ist nach der 1710 cm^{-1} $>C=O-$ Bande die intensivste des ganzen P-Spektrums überhaupt und nimmt daher für die Strukturaufklärung von P sicher eine Schlüsselstellung ein. Ohne weitere Kenntnis des Aufbaues von P lässt sie sich aber kaum interpretieren, obwohl zusammen mit den neuen Banden bei 1502 und 840 cm^{-1} die Deutung nahegelegt wird, dass es sich um die Absorption einer aromatischen Nitrogruppe handelt. Eine solche wäre aber chemisch schwer verständlich.
Die Ergebnisse der IR-Spektroskopischen Untersuchung von P zusammengefasst: P enthält keine $>N-H-$ Gruppe, die Gruppierung $(CH_3)_2>C-CH_2-CO-$ ist unverändert wie in (II) erhalten geblieben, die $>C=O-$ Valenzschwingung ist um ca. 12 cm^{-1} nach niederen Wellenzahlen verschoben worden. Die $\varnothing-N<$ -Bindung ist wahrscheinlich erhalten, das hohe Molgewicht von P kommt wahrscheinlich durch Verknüpfung in p-Stellung zustande. Neben p-disubstituierten Phenylen sind auch monosubstituierte vorhanden, deren "out-of-plane"-Schwingungen bei niederen Frequenzen als in (II) liegen. Für diesen

Effekt kann Aufhebung einer sterischen Hinderung verantwortlich sein, vielleicht durch Verdrillung des Phenylrests, aber es kann nicht ausgeschlossen werden, dass Spaltung des Pyrazolidon-Rings die sterische Hinderung beseitigt, oder dass Änderung der elektrischen Wechselwirkung des Substituenten mit dem Phenylkern die Frequenzerniedrigung hervorruft. Eine intensive Absorptionsbande bei 1345 cm^{-1} muss mit der endgültig herausgearbeiteten Struktur von P im Einklang sein.

Abb. 21a+b) zeigt das IR-Summenspektrum von (V + P). Es wird selbstverständlich in weiten Bereichen bestimmt durch das Spektrum von P. Deutlich ist aber bei 3420 cm^{-1} ($CHCl_3$) eine N-H-Valenzbande zu sehen, die in CS_2 in eine schwache Absorption zwischen 3100 cm^{-1} und 3250 cm^{-1} für assoziierte N-H-Gruppen übergeht. Nicht sichtbar ist die 1740 cm^{-1}-Bande von P. Wahrscheinlich ist sie durch Assoziation mit V unter die intensive 1710-cm^{-1}-Bande verschoben worden. Neue Banden treten auf bei 1670 cm^{-1}, 1625 cm^{-1} und, zumindest deutlicher als in P, bei 1587 cm^{-1} (in P und (II) nur als Schulter). Die erste könnte wieder eine C=O- Bande sein, alle zusammen liegen aber im Bereich der C=C , >C=N- und -N=N- Schwingungen. Deutlich tritt dann nur noch eine neue Bande bei 1100 cm^{-1} - 1110 cm^{-1} zutage. Diese wenigen Banden sind

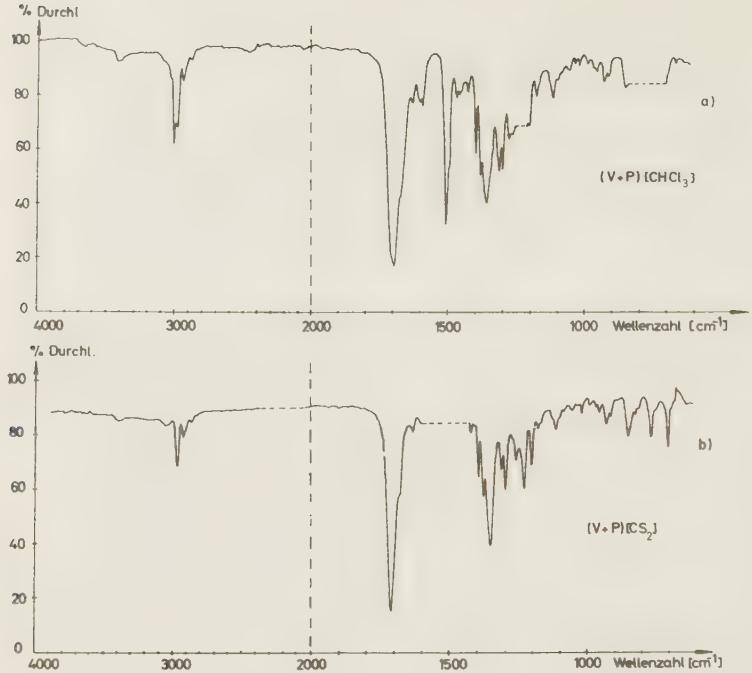


Abb. 21: IR-Spektrum des violetten Gemischs (V + P)

a) c = 80 mg/ 2 ml; d = 0,1 mm
b) c = 60 mg/ 2 ml; d = 0,1 mm

zu uncharakteristisch, um für V genauere Strukturmerkmale zu finden.

7. Massenspektroskopische Untersuchungen [32), 33)], Struktur von P:

Mit Hilfe der Massenspektroskopie konnte die Struktur von P geklärt werden, sie steht im völligen Einklang mit den Ergebnissen der IR-spektroskopischen Untersuchungen.
Es wurde wiederum zuerst das Spektrum von (II) aufgenommen und dann mit dem von P verglichen.
Abb. 22) zeigt das Massenspektrum von (II) (die Peaks bei m/e = 108, 175 und 190 sind wegen zu hoher Empfindlichkeit in diesem Spektrum nicht voll ausgeschrieben): Bei m/e = 190 erhalten wir als intensivsten Peak des ganzen Massenspektrums den des Molekülions $M^{\oplus}$ mit den ersten beiden Isotopenpeaks bei m/e = 191 und 192.

Im folgenden soll versucht werden, die wichtigsten Peaks nach den bekannten Regeln massenspektroskopischer Fragmentierungen und Umlagerungen zu interpretieren; einige metastabile Peaks m* erleichtern die Zuordnung: sie entstehen, wenn geladene Teilchen ($M^{\oplus}$ oder Fragmente) innerhalb der Beschleunigungskammer, nahe dem Austrittsspalt, zerfallen, und es gilt folgende Beziehung:

$$m^* = \frac{m_2^{\,2}}{m_1} \qquad (m_1 > m_2)$$

wenn m_1 die Massenzahl der Teilchen ist, die die Kammer unzerfallen verlassen, und m_2 die Massenzahl der Teilchen, die bereits vor Eintritt von m_1 in die Kammer durch Zerfall von m_1 entstanden.

1.) $$190\ (M^{\oplus}) \xrightarrow[m^* = 161{,}3]{(-15\ CH_3)} 175$$

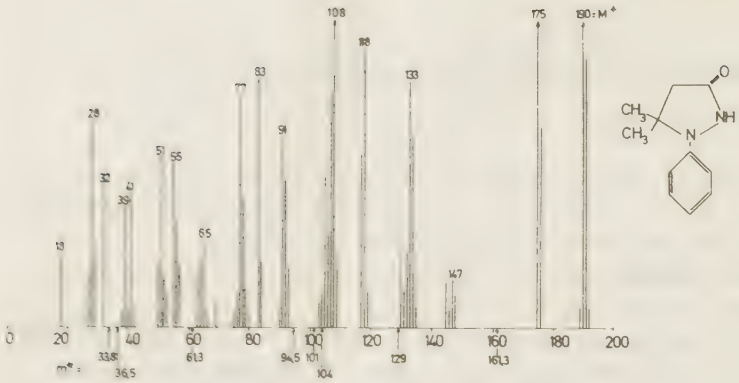
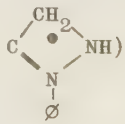
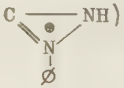


Abb. 22: Massenspektrum von 5,5-Dimethylphenidon

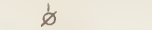
2.) $190\ (M^{\oplus}) \xrightarrow[m^* = 161{,}3]{(-82\ CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}C{=}O)} 108\ (\varnothing{-}NH{-}NH_2^{\oplus})$

3.) $190\ (M^{\oplus}) \xrightarrow[m^* = 36{,}6]{(-107\ \varnothing{-}NH{-}NH)} 83\ (CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2{-}C{\equiv}O^{\oplus})$

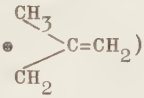
4.) $175 \xrightarrow[-]{(-28\ CO)} 147$ 

5.) $175 \xrightarrow[m^* = 101]{(-42\ CH_2{=}C{=}O)} 133$ 

6.) $147 \xrightarrow[m^* = 94{,}5]{(-29\ CH_2{=}NH)} 118\ (CH_3{-}C{\equiv}N{-}\varnothing)$

7.) $133 \xrightarrow[m^* = 104]{(-15\ CH_3\ \text{oder NH})} 118$ ( oder $CH_3-C\equiv\overset{\oplus}{N}-\varnothing$)

(für die erste Möglichkeit spricht die grössere Stabilität von CH_3 gegen NH, für die zweite das sehr stabile $CH_3-C\equiv\overset{\oplus}{N}-\varnothing$)

8.) $83 \xrightarrow[m^* = 36,5]{(-28\ CO)} 55$ ()

9.) $83 \xrightarrow[-]{(-42\ CH_2=C=O)} 41\ (CH_2=\overset{\oplus}{C}-CH_3)$

10.) $77\ (\overset{\oplus}{\varnothing}) \xrightarrow[m^* = 33,8]{(-26\ CH\ CH)} 51\ (CH\equiv C-CH=\overset{\oplus}{C}H)$

Weitere Aromatenfragmente erscheinen bei m/e = 39, 50-53; 63-65 und 76-78. Bei m/e = 18; 28 und 32 finden wir nicht vollständig entferntes H_2O, N_2 (oder CO aus (II)) und O_2 aus der Luft, bei m/e = 91-93 handelt es sich sicher um die Fragmente $\varnothing-\bar{N}^{\oplus}$, $\varnothing-\bar{N}H^{\oplus}$ und $\varnothing-NH_2^{\oplus}$, bei m/e = 105-108 um $\varnothing-\bar{N}=\overset{\oplus}{N}$, $\varnothing-(N)_2H^{\oplus}$, $\varnothing-(N)_2^{\oplus}H_2$ und $\varnothing-\bar{N}H-NH_2^{\oplus}$ mit dem ersten Isotopenpeak bei m/e = 109.

Abb. 23) zeigt das Massenspektrum von P. Wir erhalten intensive Peaks bis herauf zur Massenzahl 830. Abgesehen von der üblichen Unsicherheit, ob das Molekülion überhaupt einen intensiven Peak ergibt oder nicht, kommt hier als weitere Unsicherheit hinzu, dass das zur Verfügung stehende Massenspektrometer nur Massenzahlen bis ca. 900 zu registrieren imstande war; (ein Zusatzmagnet höherer Feldstärke war nicht vorhanden.) Dennoch erscheint es als hinreichend gesichert, dass m/e = 830 den Peak des Molekülions von P darstellt, da erstens das in $CHCl_3$ bestimmte Molgewicht nur um 10 % höher liegt (Kap. E4) und sicher Assoziation mit sich selbst und dem Lösungsmittel eintritt, und zweitens die unten zu besprechende Sequenz mit der Massenzahl 830 plötzlich abbricht, d.h. die zu erwartenden nächst hoheren intensiven Peaks bei m/e = (830+15) = 845, (830+41) = 871 und (830+55) = 885

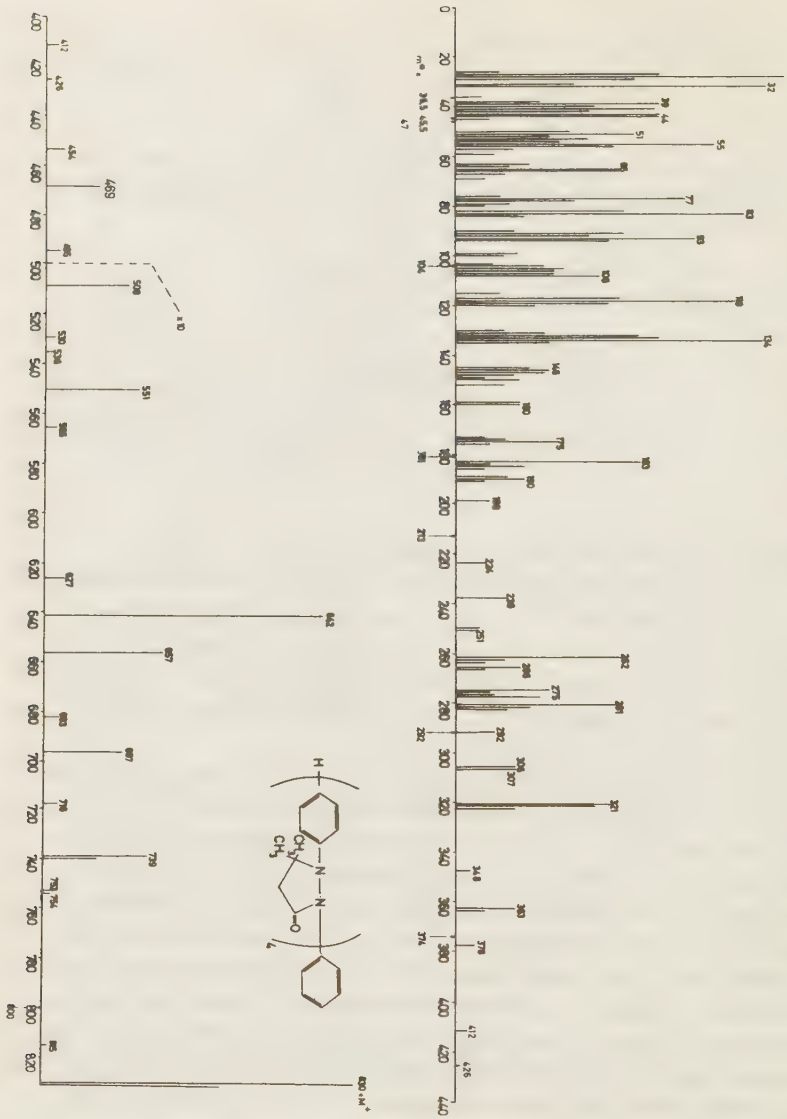
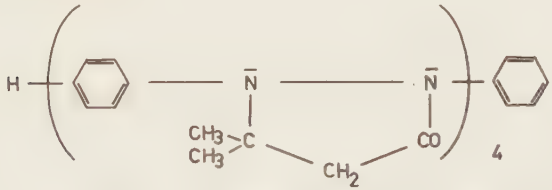


Abb. 23: Massenspektrum des Polymeren P

fehlen oder sind nur äusserst schwach. Wahrscheinlich liegen neben P als Hauptprodukt noch in geringer Menge Polymerisate höheren Molgewichts vor, was bei einer Kettenreaktion natürlich zu erwarten ist.

Bis herauf zur Massenzahl 190 finden wir alle Peaks wieder, die bereits bei (II) in Erscheinung traten, zusätzlich natürlich andere Peaks weiterer Fragmentierungsprozesse, bedingt durch das höhere Molgewicht. Die Massenzahlen der intensiven Peaks von (II) finden sich in P ausserdem als Differenzen bei hohen Massenzahlen wieder. Wie das IR-Spektrum zeigt also auch das Massenspektrum von P dessen Ähnlichkeit mit (II). Uns erscheint für P folgende Struktur am wahrscheinlichsten:



d.h. P entsteht formal durch para-Verknüpfung von vier Radikalen R über das Stickstoffatom -(2) und Kettenabbruch ebenda.

Für diesen Aufbau sprechen folgende massenspektroskopischen Ergebnisse:

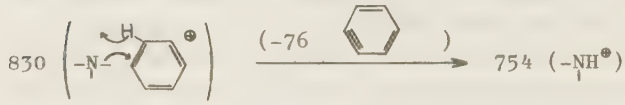
a) die gleichen Peaks wie für (II) bei niederen Massenzahlen (nur die Intensitäten sind teilweise verschieden)

b) folgende viermal wiederkehrende Sequenz:

(830-15) =815;	(642-15) =627;	- ;	(266-15) =251
(830-76) =754;	(642-76) =566;	(454-76) =378;	(266-76) =190
(830-91) =739;	(642-91) =551;	(454-91) =363;	(266-91) =175
(830-133)=697;	(642-133)=509;	(454-133)=321;	(266-133)=133
(830-147)=683;	(642-147)=495;	(454-147)=307;	(266-147)=119
(830-173)=657;	(642-173)=469;	(454-173)=281;	(266-173)= 93
(830-188)=642;	(642-188)=454;	(454-188)=266;	(266-188)= 78

1) $$830\ (M^{\oplus}) \xrightarrow[m^{*} = 800]{(-15\ CH_3)} 815$$

2) Da die Spaltung einer Ø-N- Bindung allein energetisch ungünstig ist, kommt es stattdessen zur Abspaltung eines "Arins" etwa folgender Art:



3) Dagegen ist die Abspaltung einer Ø-N- Gruppe energetisch bevorzugt:

$$830\ (M^{\oplus}) \xrightarrow{(-91\ Ø\text{-}N)} 739\ (-Ø\text{-}\underset{|}{N}\text{-}\underset{|}{C}{=}O^{\oplus})$$

Für die weiteren Differenzen bestehen z.B. folgende Möglichkeiten:

4) $$830\ (M^{\oplus}) \xrightarrow{(-133\ Ø\text{-}NH\text{-}CH{=}CO)} 697\ (-Ø\text{-}N(CH_3)_2{}^{\oplus})$$

5) $$830\ (M^{\oplus}) \xrightarrow{(-147\ Ø\text{-}NH\text{-}CH{=}C(CH_3)_2)} 683\ (-Ø\text{-}N{=}CO^{\oplus})$$

6) $$739 \xrightarrow{(-82\ CH_2{=}C(CH_3)\text{-}CH{=}CO)} 657\ (-Ø\text{-}NH_2{}^{\oplus})$$

7) $$830\ (M^{\oplus}) \xrightarrow{(-188\ Ø\text{-}N{=}N\text{-}C(CH_3)_2\text{-}CH{=}CO)} 642\ (-Ø\text{-}H^{\oplus})$$

(in zwei Stufen, entspricht der gleichen Fragmentierung, die bei (II) zum recht intensiven Peak der Massenzahl 78 führt)

c) Sehr wichtig für die Strukturaufklärung von P ist m/e = 183, da er sich wegen m^{*} eindeutig zuordnen lässt und das Vorliegen der Gruppierung $-Ø\text{-}\underset{|}{N}\text{-}\underset{|}{N}\text{-}Ø$ beweist:

$$183\ (Ø\text{-}N\text{-}NH\text{-}Ø) \xrightarrow[m^{*} = 45,5]{(-92\ Ø\text{-}NH)} 91\ (Ø\text{-}N^{\oplus})$$

d) Nach einer von Beynon angegebenen Formel [32] lässt sich aus der relativen Intensität der Isotopenpeaks bei bekannter natürlicher Häufigkeit der Isotope die Summenformel einer Verbindung berechnen. Man erhält für

$$\frac{P_{831}}{P_{830}} = 58{,}2\ \%\ \text{gemessen}$$

$$= 59{,}8\ \%\ \text{berechnet für } C_{50}H_{54}N_8O_4$$

$$\frac{P_{740}}{P_{739}} = 53{,}3\ \%\ \text{gemessen}$$

$$= 52{,}6\ \%\ \text{berechnet für } C_{44}H_{49}N_7O_4$$

Die Übereinstimmung für $M^{\oplus}$ bzw. $(M^{\oplus}-(\varnothing\text{-}N))$ ist ausgezeichnet, wenn man bedenkt, dass bei so hohen Massenzahlen die Auflösung des Geräts nicht mehr einwandfrei ist. (Weitere Isotopenpeaks wurden in die Reproduktion nicht eingezeichnet, um Verwirrung durch zu hohe Linienzahl zu vermeiden).

Die oben formulierte Struktur von P erfüllt alle Eigenschaften des IR-Spektrums:
das Radikal (IV) ist als Grundeinheit erhalten geblieben, Methyl- und Methylenschwingungen sind daher unverändert zu (II). Neben drei p-disubstituierten Phenylen liegen noch zwei monosubstituierte vor, was Bandenzahl, -lage und -intensität befriedigt. Das Kalottenmodell zeigt, dass koplanare Lage der benachbarten Phenylringe nicht möglich ist, es muss Verdrillung oder Abwinkelung des Phenylrings gegen den Fünfring um die Ø-N- Bindung stattfinden. Eine sterisch günstige Lage ist dann erreicht, wenn bereits die o-H-Atome der Benzolringe aus der "Umarmung" durch die geminalen Methylgruppen herausgedrückt sind. Damit ist die sterische Hinderung der "out-of-plane"-Schwingung der aromatischen

H-Atome im einen endständigen Phenylrest aufgehoben, während der andere endständige Phenylrest am 2-N sowieso sterisch ungehindert ist, die Erniedrigung der entsprechenden Schwingungsfrequenz gegenüber (II) findet damit seine Erklärung.

Die Substitution eines aromatischen Rests am Amidstickstoff erzeugt meist einen geringfügigen Frequenzanstieg der >C=O-Valenzschwingung gegenüber unsubstituierten Säureamiden:

I II

(Grenzform I bevorzugt)

dies trifft zu für den am 2-N phenylsubstituierten Pyrazolidonring und könnte damit die schwache Bande bei 1740 cm^{-1} erzeugen. Die drei anderen 2-N (Amidstickstoff-)-Atome sind dagegen p-aminophenylsubstituiert:

I II

(Grenzform I weniger bevorzugt)

und erzeugen damit die intensive >C=O- Valenzbande bei 1710 cm^{-1}, also bei niedrigerer Frequenz als in (II) (1722 cm^{-1}).

Die intensive Bande bei 1345 cm^{-1} ist wahrscheinlich einer Schwingung innerhalb der Ø-$\bar{N}$-$\bar{N}$-Ø-Gruppe zuzuordnen, da aromatische Amine in diesem Bereich meist eine intensive Bande aufweisen.

F Apparatives, Präparatives und Ausführung der Messungen

1. Apparatives

Für alle Messungen im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich wurde ein selbstregistrierendes Spektralphotometer der Firma Zeiss/Oberkochen, Modell RPQ 20 AV (Messbereich von 200 - 2500 mμ) verwendet.
Die IR-Spektren wurden mit einem Beckmann - IR - 10 - Gerät mit Gittermonochromator (Messbereich 4000 - 300 cm^{-1}, linear in Wellenzahlen und % Transmission) in NaCl-Küvetten (Messbereich bis 600 cm^{-1}) variabler Schichtdicke aufgenommen.

Die ESR-Spektren wurden im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der TH München mit einem Varian - V - 4502-Gerät bei 9,5 G Hz und einer magnetischen Feldstärke von ca. 3400 Gauss (Hallsonde, Fieldial V - FR 2503) aufgenommen.
Die Massenspektren wurden im Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg mit einem Varian - MAT-CH-4 - B - Massenspektrometer aufgenommen.

Die Molgewichte wurden mit einem Dampfdruckosmometer der Firma Kipp und Zonen bestimmt. Das Gerät misst die Temperaturdifferenz zwischen je einem Tropfen reinen Lösungsmittels und der Lösung der zu messenden Substanz, die bei der Kondensation des reinen Lösungsmittels in dem Lösungstropfen ($P_{Lös.mittel} > P_{Lösung}$) auftritt.
Für die Verfolgung schneller Reaktionen wurde eine Strömungsapparatur mit optischer Registrierung gebaut, die Messungen sowohl im stopped-flow wie im constant-flow-Verfahren gestattete. Im stopped-flow-Verfahren wurden bei konstanter Wellenlänge kinetische Messungen durchgeführt, im constant-flow-Verfahren konnten automatisch vollständige Einstrahlspektren kurzlebiger Zwischenprodukte aufgenommen werden.
Da Strömungsverfahren heute zu einer häufig angewandten Untersuchungsmethode für schnelle Reaktionen geworden sind[34)35)] sollen hier nur einige charakteristische Details der von uns

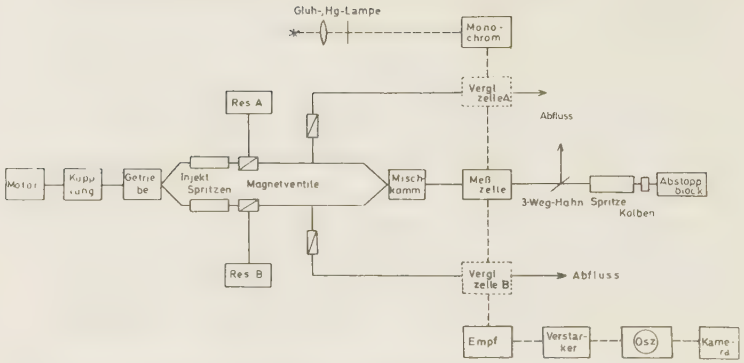


Abb 24 Blockschema der Strömungsapparatur

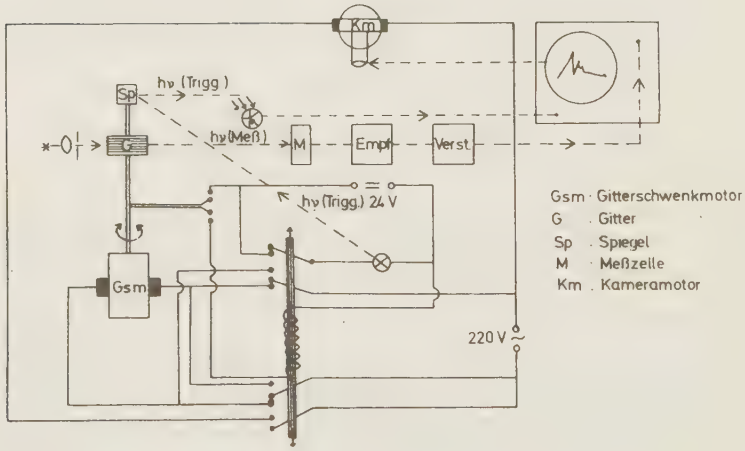


Abb.25 Schaltschema für die Registrierung von Einstrahlspektren in der Strömungsapparatur

gebauten Apparatur beschrieben werden.
Abb. 24) zeigt das Blockschema der Apparatur:
Füllung und Leerung der Injektionsspritzen wird über Magnetventile gesteuert. In die Mischkammer (Material: Vinidur; Innenvolumen: 0,04 ml) münden radial vier Silberdüsen von je 1,5 mm Innendurchmesser, von dort fliesst die Lösung durch Strömungsrohr und Messzelle (Material: Vinidur + Quarzglasfenster; Innenquerschnitt : 7 mm^2; Abstand Ende Mischkammer bis Mitte Messzelle: 7 mm) je nach Stellung des Drei-Wege-Hahns entweder ins Freie ab (constant-flow) oder in eine weitere Injektionsspritze, deren Kolben beim Auftreffen auf einen Abstoppblock das Strömen abrupt beendet (stopped-flow). Im Moment des Abstoppens wird über ein Relais die Magnetkupplung ausgekuppelt, so dass der Motor reibungslos auslaufen kann; vor Beginn des Strömens wird ebenfalls ausgekuppelt, der Motor kann unbelastet anlaufen und seine Dauergeschwindigkeit vor dem Einkuppeln erreichen. Unter der Messzelle befinden sich zwei Vergleichszellen, in denen die Extinktionen der Ausgangslösungen für sich bestimmt werden, durch einen Zahnstangentrieb können wahlweise Mess- oder Vergleichszelle in den Lichtweg gebracht werden. Durch Eichung mit $K_3[Fe(CN)_6]$ bzw. Methylorange wurde die Schichtdicke der Messzelle zu d = 0,115 mm bestimmt. Strahlungsquelle, Empfänger und Verstärker wurden einem Zeiss - PMQ II entnommen, als Monochromator diente ein Bausch + Lomb-Gittermonochromator (200 - 1400 mμ).
Da sich beim constant-flow-Verfahren in der Messzelle ein stationärer Zustand einstellt, können hier Spektren kurzlebiger Zwischenprodukte aufgenommen werden.
Abb. 25) zeigt das Schaltschema:
Der Gitterschwenkmotor schaltet über einen Hilfsstromkreis an bestimmten Stellen ein Fortschaltrelais um je eine Stufe weiter, wodurch der Motor umgepolt wird und rückwärts läuft. Somit wird das Gitter im Monochromator ständig hin- und hergeschwenkt. Beim Rückwärtslauf transportiert der Kamaramotor (Zeiss - Philipps "Frequentophot") den Film um ein Bild

weiter, beim Vorwärtslauf sendet eine Glühlampe an einer bestimmten Stelle über einen mit der Gitterachse starr verbundenen Spiegel einen Lichtblitz auf einen Phototransistor, der den Oszillografen triggert. Mit der Zeitverzögerung am Oszillografen ist dann die Lage, mit der Zeitablenkgeschwindigkeit die Breite des gewünschten Spektralbereichs einzustellen. Für einen Spektralbereich von 350 mμ beliebiger Lage und Auflösung werden 50 msec benötigt. Abb. 27a) zeigt das so aufgenommene Spektrum des zur Eichung verwendeten Didymglases.

Durch ein stufenlos verstellbares Getriebe (Firma Heynau, München) kann die Strömungsgeschwindigkeit variiert werden. Die Lösung benötigt die von der Strömungsgeschwindigkeit und dem Volumen zwischen Mischkammer und Messzelle abhängige Zeit t_o, um den Weg zwischen beiden zurückzulegen. Diese kleinstmögliche Messzeit t_o wurde auf folgende Weise bestimmt:

Bei inkompressiblen Flüssigkeiten ist die Volumengeschwindigkeit an jedem Punkt des Strömungssystems konstant:

$V_g/t_g = V_o/t_o$ (V_g = bei einem stopped-flow ausgespritztes Gesamtvolumen, ca. 6 ml, V_o = Volumen Ende Mischkammer bis Mitte Messzelle = 0,05 ml; t_g = Gesamtströmungszeit).

V_g wurde bestimmt durch Auswiegen des in der rechten Injektionsspritze aufgefangenen Flüssigkeitsvolumens; zur Bestimmung von t_g lief synchron mit den Injektionsspritzen ein Schleifkontakt über ein Feinpotentiometer, der Spannungsanstieg wurde oszillografisch registriert. Die Zeitdifferenz zwischen den zwei Knickpunkten (Beginn und Ende des Spannungsanstiegs) ergibt direkt t_g. t_o wurde so bestimmt zu 7,5 msec für die kleinste und 2,5 msec für die höchste Strömungsgeschwindigkeit (= 20 ml/sec = 2,8 m/sec).

Das gesamte Strömungssystem wurde in einen durch ein Wasserumlaufsystem temperierbaren Kunststoffkasten eingebaut; die Temperatur wurde mit Thermowiderständen direkt im Strömungssystem, hinter der Messzelle gemessen.

Zur Prüfung der Funktionsfähigkeit der Apparatur wurde die Dehydratisierungsreaktion der Kohlensäure gemessen:

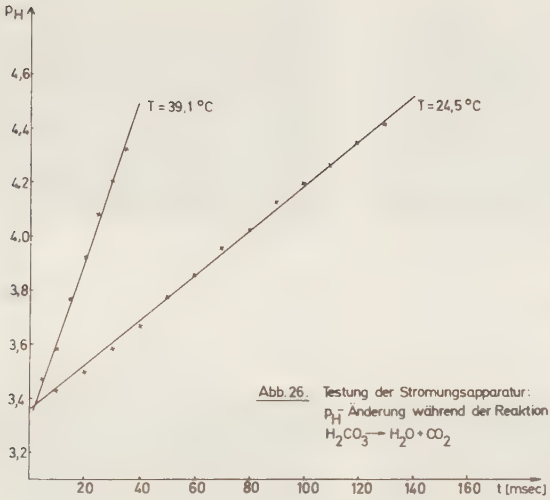


Abb. 26. Testung der Strömungsapparatur: p_H-Änderung während der Reaktion $H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2$

$$HCO_3^{\ominus} + H^{\oplus} \rightleftharpoons H_2CO_3 \qquad (I)$$

$$H_2CO_3 \xrightarrow{k} H_2O + CO_2 \qquad (II)$$

Sie wurde bereits verschiedentlich zur Testung von Strömungsapparaturen benutzt [36),37)].

Beim Zusammenspritzen von $5 \cdot 10^{-3}$m HCl mit 10^{-2}m $NaHCO_3$-Lösung verschiebt sich das schnell eingestellte Gleichgewicht (I) durch die relativ langsame Folgereaktion (II); diese pH-Änderung wird durch Zugabe von Bromphenolblau (p_K = 3,97; λmax (saure Form) = 435 mμ) sichtbar gemacht, und dessen Extinktionsabnahme dient als Messgrösse.

Abb. 26) zeigt das Ergebnis bei zwei verschiedenen Temperaturen.

Man erhält für die Geschwindigkeitskonstante k sowie die Aktivierungsenergie ΔH_A: k(24,5°C) = 20,8 sec^{-1}; k(39,1°C) = 77,5 sec^{-1}; ΔH_A = 16,6 kcal/Mol

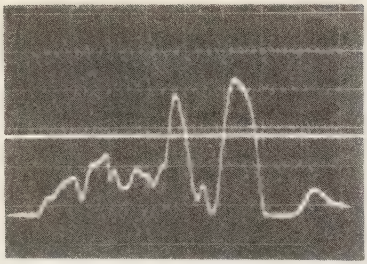
Zum Vergleich: [37)]

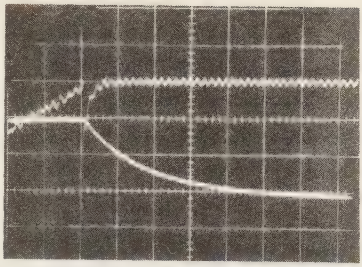
k(23,5°C) = 19,0 sec^{-1}; k(35,6°C) = 55,0 sec^{-1}; ΔH_A = 16,1 kcal/Mol

Abb. 27b) zeigt den Intensitätsverlauf bei der Oxydation von Phenidon mit $K_3[Fe(CN)_6]$ im Maximum der Radikalabsorption bei λ = 515 mμ, Abb. 27c) desgleichen bei geringerer Strahlablenkgeschwindigkeit. Der zweite Strahl zeigt jeweils die Potentialänderung am Feinpotentiometer-Abgriff während des "constant-flow" und nach dem Abstoppen. Aus dem Intensitätsverlauf I(t) und dem in der Vergleichszelle gemessenen I_o bestimmt man für jede Zeit t $E(t) = \log \frac{I_o}{I(t)}$.

2. Präparatives

Phenidon (F.P.121°C) sowie die für die IR-Messungen benötigten substituierten Phenidone (ausser 5,5-Dimethylphenidon) waren Präparate der Firma Agfa-Gevaert, Leverkusen und Mortsel/Belgien. Sie wurden aus CCl_4 umkristallisiert. 5,5-Dimethylphenidon wurde in zwei Stufen nach einem nach eigenen Erfahrungen modifizierten Verfahren dargestellt [38),39)]:
Eine Lösung von Dimethylacrylsäure, $(CH_3)_2>C = CH - COOH$ und Äthanol wird mit $H^{\oplus}$ beladenem, sauren Ionenaustauscher als Katalysator versetzt und am Wasserabscheider unter Rückfluss gekocht, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Man filtriert vom Ionenaustauscher ab, destilliert CCl_4 und nicht umgesetztes Äthanol ab und rektifiziert zuletzt reinen Dimethylacrylsäureäthylester, K.P. 154°C. Die Rektifikation wird besser im Vakuum durchgeführt.
Drei Gramm Natrium werden in einer Mischung von 50 ml Benzol und 50 ml Äthanol abs. gelöst. In die Lösung gibt man unter N_2 10 ml Phenylhydrazin und 20 ml des Esters hinzu und kocht mehrere Stunden unter N_2 am Rückfluss. Die Lösung wird bei 100°C im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit 50 ml H_2O gelöst, die Lösung bei 0°C mit Trockeneis neutralisiert. Es fällt eine weisse Masse aus, die abgenutscht und in warmem Benzol gelöst wird. Der Rückstand wird abfiltriert, er enthält ausser Na_2CO_3 Dimethylacrylsäurephenylhydrazid, $(CH_3)_2>C = CH - CO - NH - NH - \emptyset$ (wurde aufgearbeitet (F.P. 110°C) und für die IR-Messungen verwendet). Das inten-



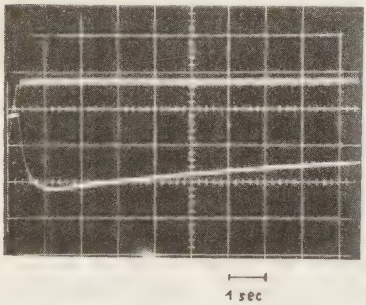


370 425 490 546 610 mμ

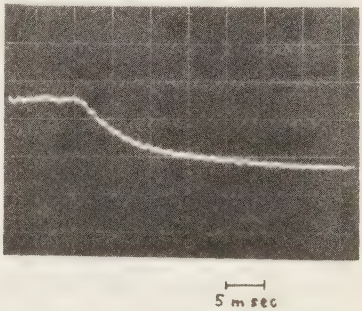
Didymglas-Einstrahlspektrum

b) PhH(I) + Ox, pH = 4,9

2. Strahl: Reg. u. Vorschubs



c) PhH(I) + Ox, pH = 4,9



d) PhH(II) + Ox, pH = 9,35

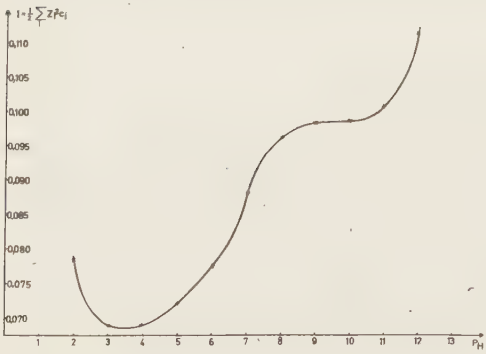


Abb. 27: Strömungsapparatur, oszill. Aufnahmen

Abb. 28: Ionenstärke des Teorell-Stenhagen [41]-Puffers

siv rot gefärbte Filtrat wird eingedampft, abgekühlt, mit Impfkristallen und eventuell mit einigen Tropfen Petroläther versetzt. Nach einigen Minuten fällt 5,5-Dimethylphenidon als blassgelbe, amorphe Masse aus, die noch zweimal aus CCl_4 umkristallisiert, reinweisse Kriställchen vom F.P. 165°C ergibt. Ausbeute: 10 %.

1-Phenyl-3-hydroxypyrazol erhält man durch Umsetzen von Phenidon mit HgO in CCl_4 unter Zugabe von Na_2SO_4 sicc., um das entstehende Wasser zu binden. Nach einstündigem Kochen am Rückfluss wird vom Hg/HgO abfiltriert und eingedampft. Das ausfallende Hydroxypyrazol wird nochmals aus CCl_4 umkristallisiert, weisse Plättchen, F.P. 155°C [40].
Setzt man nach dem gleichen Verfahren 5,5-Dimethylphenidon um, so erhält man eine intensiv violette Lösung, aus der man durch Eindampfen und Umfällen mit Petroläther das beschriebene Gemisch aus violettem Farbstoff und polymerer Substanz erhält.
Zur Darstellung dieses Gemisches wurde ein zweites Verfahren angewandt: 10^{-2}m Lösung von 5,5-Dimethylphenidon in gepufferter, wässriger Lösung (pH = 8) wird mit äquivalenter Menge $K_3[Fe(CN)_6]$ umgesetzt. Nach ca. einstündigem Stehen hat sich die violette Lösung stark getrübt, durch Zentrifugieren, Dekantieren, Filtrieren und Trocknen erhält man das gleiche Gemisch wie oben. Der Anteil violetter Substanz ist nach dem zweiten Verfahren höher. Ausbeute an Gemisch, bezogen auf 5,5-Dimethylphenidon: 50 %.

3. Ausführung der Messungen

Alle Lösungsmittel wurden vor dem Ansetzen der Lösungen im Vakuum unter Rühren entgast und anschliessend unter N_2 aufbewahrt. Alle zum Ansetzen der Lösungen benötigten Gefässe wurden mit N_2 vorgespült. Nachgereinigter Bomben-N_2 wurde nochmals über BTS-Katalysator und HCl-saurer $CrCl_2$-Lösung gereinigt, über H_2SO_4 konz. und KOH getrocknet.

Zum Ansetzen der pH-konstanten Lösungen wurde ein Dreikomponentenpuffer aus Citronensäure, Phosphorsäure und Borsäure benutzt, der mit NaOH und HCl auf den gewünschten pH-Wert (pH = 2 - 12) gebracht wurde [41]. Die Ionenstärke des Puffers ist pH-abhängig (Abb. 28) und wurde durch Zugabe der entsprechenden Menge KCl auf I = 0,2 m gebracht. Die pH-Werte wurden mit einer Glaselektrode nachgemessen.
Alle kinetischen Messungen wurden mit $K_3[Fe(CN)_6]$ p.a. als Oxydationsmittel durchgeführt. Da Phenidon und 5,5-Dimethylphenidon in Wasser relativ schwer und nur langsam löslich sind, wurden von beiden höher konzentrierte Stammlösungen in entgastem Methanol hergestellt und diese mit Puffer und $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung auf die gewünschte Verdünnung gebracht. Die maximale Methanol-Konzentration in den fertigen Lösungen betrug 4 %.

Die Strömungsapparatur wurde in der beschriebenen Weise temperiert. Kinetische Messungen im Zeiss-Spektralphotometer wurden bei T = 22°C in einem temperierten Küvettenhalter ausgeführt.

G Zusammenfassung:

An der photografischen Entwicklersubstanz Phenidon (1-Phenylpyrazolidon-(3)) und ihrem 5,5-Dimethylderivat wurden vergleichende Untersuchungen zum Oxydationsmechanismus angestellt.
Beide Verbindungen sind amphoter, ihre Säure- und Basendissoziationskonstanten wurden spektroskopisch gemessen. 5,5-Dimethylphenidon ist die stärkere Base und schwächere Säure; beide Verbindungen werden in saurer Lösung am Phenyl-, nicht am Amid-Stickstoff protoniert.
Mit $K_3[Fe(CN)_6]$ werden beide Verbindungen zu einem intensiv orange gefärbten Radikal oxydiert, wobei Phenidon schneller reagiert. Die Oxydationskinetik wurde in einer Strömungsapparatur spektroskopisch verfolgt. In neutraler und schwach alkalischer Lösung werden vorwiegend die Anionen beider Verbindungen bis zu einem pH-abhängigen Gleichgewicht oxydiert. Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten der Redoxreaktion, sowie die Extinktionskoeffizienten der Radikale im sichtbaren Absorptionsmaximum wurden bestimmt. In mässig saurer Lösung wird auch das Neutralmolekül des Phenidons oxydiert, die Geschwindigkeitskonstante wurde ebenfalls bestimmt; bei 5,5-Dimethylphenidon lässt sich diese Oxydation nicht nachweisen.
Bei pH-Werten unter zwei werden auch die Kationen beider Verbindungen oxydiert. Bei 5,5-Dimethylphenidon liess sich das Redoxgleichgewicht potentiometrisch verfolgen und mit optischen Messungen vergleichen.
Die Weiterreaktion der durch Oxydation entstandenen Radikale beider Verbindungen wurde untersucht. Während bereits bekannt war, dass das Radikal des Phenidons disproportioniert und als Endprodukt 1-Phenyl-3-hydroxypyrazol entsteht, ist diese Reaktion bei 5,5-Dimethylphenidon nicht möglich und es entstehen andere Endprodukte. Ein Teil von ihnen ist in Wasser schwer löslich. Es wurde ein intensiv violett gefärbtes Gemisch isoliert, das aus einem stabilen (violetten) Radikal und einem (nahezu farblosen) Kettenpolymerisat definierter

Struktur besteht. Die Struktur des Kettenpolymerisats wurde durch Infrarot- und massenspektroskopische Untersuchungen aufgeklärt, wobei 5,5-Dimethylphenidon und verwandte Verbindungen als Vergleichssubstanzen dienten. Die IR-Spektren des Phenidons und ähnlicher Verbindungen werden ausführlich diskutiert.

Die Struktur des stabilen (violetten) Radikals konnte noch nicht geklärt, aber durch Kombination von ESR-, IR- und UV-Messungen einige charakteristische Merkmale herausgearbeitet werden, es wurden Molgewicht, Extinktionskoeffizienten und anteilige Konzentration im Endprodukt abgeschätzt.

Die Reaktionskinetik, die von dem Radikal des 5,5-Dimethylphenidons zum violetten Endprodukt führt, wurde untersucht. Es wird gezeigt, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zwei Moleküle des orange gefärbten Radikals reagieren, dass das violette Radikal aus der gleichen Reaktion hervorgeht und dass im Gesamtverlauf der Reaktion mindestens eine pH-abhängige Verzweigung eintritt. Es wird das Auftreten isosbestischer Punkte bei der Abreaktion des orange gefärbten und der Bildung des violetten Radikals diskutiert und bewiesen, dass das Kettenpolymerisat kein Folgeprodukt des letzteren sein kann.

Die Radikal-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten einiger substituierter Phenidone werden miteinander verglichen und bewiesen, dass die Reaktion zweier Radikale miteinander stets mit einer Reaktion am dem Phenylstickstoff benachbarten C-Atom beginnt, sofern dies noch mindestens ein H-Atom trägt. Ist dieses doppelt substituiert wie in 5,5-Dimethylphenidon, so tritt als Ausweichreaktion Angriff auf die p-Stellung des Phenylkerns ein. Diese Ausweichreaktion tritt bei Phenidon als untergeordnete Nebenreaktion auf.

Literaturverzeichnis:

1) O. Kendall; Brit. J. Phot. 100 (1953) 56

2) G.I.P. Levenson; Phot. J. 89 B (1949) 2 u. 13

3) T.H. James; J. Phot. Soc. Am. 9 (1943) 62

4) W. Jaenicke, H. Hoffmann; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 66 (1962) 814

5) S. Horrobin, D.W. Ramsey, L.F. Mason; J. Phot. Sci. 11 (1963) 145

6) E. Tojo, K. Kurosaki; Bull. Soc. Sci. Phot. Japan 12 (1962) 1

7) D. Vogel; Diplomarbeit, TH Karlsruhe (1963)

8) A. Castellan, F. Masetti, U. Mazzucato, E. Vianello; J. Phot. Sci. 14 (1966) 164

9) W.E. Lee, D.W. Miller; Phot. Sci. Eng. 10 (1966) 192

10) E. Tojo, K. Kurosaki; Bull. Soc. Sci. Phot. Japan 12 (1962) 5

11) L.F. Mason, B.L. McRoberts; J. Phot. Sci. 14 (1966) 35

12) W.E.,Lee; J. Org. Chem. 30 (1965) 2571

13) J.A. Keiler; Z. Wiss. Phot., Photophys., Photochem. 59 (1965) 65

14) C.W. Davies; J. Chem. Soc. L. (1938) 2094

15) B.E. Conway; Electrochemical Data, London 1952, S. 75

16) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl. 1951, 1. Band, 3. Teil (Molekeln II) S. 319, Abb. 301 I u. II

17) A.A. Frost, R.G. Pearson; Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, Verlag Chemie Weinheim 1964, S. 175

18) D. Vogel, W. Jaenicke; Phot. Sci. Eng. 11 (1967) 121

19) D. Vogel, G. Pauldrach, B. Zimmer, W. Jaenicke; Phot. Korr. 104 (1968) 99

20) E.S. Gould, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1964, S. 875 ff.

21) W.E. Lee, E. Zahorian; Phot. Sci. Eng. 12 (1968) 251

22) M. Brezina, H. Raithel; Erlangen, bisher unveröffentl.

23) G. Hesse; Chromatographiekurs, Universität Erlangen-Nürnberg, Arbeitsanleitung

24) D.S. Berns, R.M. Fuoss; J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 5585

25) H.A. Staab; Einführung in die theoretische organische Chemie, 4. Aufl. (1964) Verlag Chemie, Weinheim, S. 473

26) M.T. Melchior, A.H. Maki; J. Chem. Phys. 34 (1961) 471

27) Landolt-Börnstein; Zahlenwerte und Funktionen, Neue Serie (1965) II/1

28) L.J. Bellamy; Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, Steinkopff-Verlag Darmstadt, 2. Aufl. 1966

29) R.N. Jones, C. Sandorfy; The Application of Infrared and Raman Spectrometry to the Elucidation of Molecular Structure in:
A. Weissberger, Technique of Org. Chemistry IX (Chem. Appl. of Spectroscopy)
Intersci. Publ. Ltd., London 1956

30) K. Kurosaki; Bull. Soc. Sci. Phot. Japan 11 (1961) 11

31) H.L. McMurry, V. Thornton; Anal. Chem. 24 (1952) 318

32) K. Biemann; Mass. Spectrometry, McGraw-Hill Book Comp., Inc. (1962)

33) W. Simon, Th. Clerc; Strukturaufklärung org. Verb. m. spektr. Methoden in:
Methoden d. Analyse i. d. Chemie, Akad. Verlagsges. Frankfurt/M.1967

34) F.J.W. Roughton, B. Chance in:
A. Weissberger, Technique of Org. Chem. VIII, II (1963) 703

35) B. Chance, R.H. Eisenhardt, Q.H. Gibson, K.K. Lonberg-Holm; Rapid Mixing and Sampling Techniques in Biochemistry, New York-London 1964

36) K. Dalziel; Biochem. J. 55 (1953) 79

37) P.G. Scheurer et al.; J. Phys. Chem. 62 (1958) 809

38) Organikum (Autorenkollektiv TH Dresden) 3. Aufl. Berlin 1964, S. 367

39) J.D. Kendall, G.F. Duffin, A.J.Axford; Chem. Abstr. 49 (1955) 85 h, modifiziert

40) Beilstein; Handbuch d. org. Chemie, 4. Aufl. (1936), H XXIV, S. 14

41) H. Teorell, E. Stenhagen; Biochem. Z. 299 (1938) 416

42) G. Pauldrach, Staatsexamensarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1967)

43) B. Zimmer, Staatsexamensarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1968)

Lebenslauf

Am 20.3.1937 wurde ich, Wolf-Dieter Vogel, als Sohn des Architekten und Baumeisters Gerhard Vogel und seiner Ehefrau Herta, geb. Wechler, in Dresden geboren.
Von 1943 bis 1948 besuchte ich die Volksschule, zuerst in Dresden, dann, nach Übersiedlung meiner Eltern 1947, in Karlsruhe.
Von 1948 bis 1957 besuchte ich das Goethe-Gymnasium in Karlsruhe, wo ich 1957 das Abitur ablegte.
Anschliessend begann ich das Studium der Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe, wo ich 1960 das Vordiplom und im Wintersemester 1962/63 das Hauptdiplom ablegte.
Am dortigen Institut für Physikalische Chemie führte ich im Jahre 1963 meine Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. W. Jaenicke aus.
Nach der Übersiedlung nach Erlangen begann ich hier im Jahre 1964 meine Doktorarbeit, im Jahre 1965 wurde ich am Institut für Physikalische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle eingestellt; seit dieser Zeit betreue ich das physikalisch-chemische Praktikum für Lehramtskandidaten.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990